

Elektrochemische Bestimmung
von Redoxgleichgewichten und thermodynamischen Daten
im System Mg - Fe - Si - O

von
Dieter Wolfgang Küstner
aus
Amberg

1979

1980 # 83



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546219_0003

Elektrochemische Bestimmung
von Redoxgleichgewichten und thermodynamischen Daten
im System Mg - Fe - Si - O

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Dieter Wolfgang Küstner
aus
Amberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung : 28. November 1979

Vorsitzender der

Promotionskommission : Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatte r : Professor Dr. R. G. Schwab

Zweitberichterstatte r : Professor Dr. K. F. Seifert

INHALT

Zusammenfassung

Symbolik

A	Einleitung und bisherige Arbeiten	1
B	Charakterisierung der einzelnen Phasen	12
C	Synthese der Olivine	20
D	Röntgenographische Untersuchungen von Olivinen	22
	1. Bestimmung der Olivinzusammensetzung	22
	2. Die Gitterkonstanten von Fayaliten	28
E	Zur elektrochemischen Sauerstoffpartialdruck - bestimmung mit Festelektrolyten	40
	1. Allgemeines	40
	2. Theoretische Grundlagen	41
	3. Eigenschaften des CSZ - Festelektrolyten	43
	4. Versuchsanordnung	45
	5. Experimentelles	47
F	Überprüfung der Zellfunktion	50
	1. Das Gleichgewicht $\text{Co}/\text{CoO}/\text{O}_2$	51
	2. Das Gleichgewicht $\text{Ni}/\text{NiO}/\text{O}_2$	54
	3. Das Gleichgewicht $\text{Fe}/\text{FeO}/\text{O}_2$	58
	4. Das Gleichgewicht $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$	61
	5. Das Gleichgewicht $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{O}_2$	64
	6. Diskussion der Ergebnisse	68

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses:

G	Redoxreaktionen von Olivinen	71
	I. Bisherige Untersuchungen	71
	II. Das Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$	78
	III. Das Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$	86
	1. Frühere Arbeiten und Berechnungen	86
	2. Ergebnisse	90
	3. Diskussion	97
	IV. EMK - Messungen im System Olivin/Spinell/ SiO_2 (Pyroxen)/ O_2	109
	1. Das Gleichgewicht Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2	109
	a) Allgemeines	109
	b) Ergebnisse und Diskussion	111
	2. Das Gleichgewicht Olivin/Spinell/Pyro - xen/ O_2	123
	a) Die Pyroxenphase	123
	b) Die Verteilung von Mg^{2+} und Fe^{2+} zwi - schen koexistierenden Olivinen und Pyroxenen	131
	c) Ergebnisse und Diskussion	139
H	Thermodynamische Berechnungen im System Mg - Fe - Si - O	158
	Diskussion der thermodynamischen Berechnungen	184
I	Literaturverzeichnis	191

Verwendete Symbolik:

$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	: Aktivität des Magnetits im Spinell
$a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$	: Aktivität des Fayalits im Olivin
a_{FeSiO_3}	: Aktivität des Ferrosilits im Pyroxen (ohne Berücksichtigung der Polymorphie)
$a_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}$	: Aktivität des Magnesioferrits im Spinell
$a_{\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_2}$	: Aktivität des Forsterits im Olivin
a_{MgSiO_3}	: Aktivität des Enstatits im Pyroxen (ohne Berücksichtigung der Polymorphie)
$c_p(i)$	: Molwärme der Substanz i bei $p = \text{const.}$
CSZ	: CaO - stabilisiertes ZrO_2
EMK	: Elektromotorische Kraft in mV
F	: Faradaykonstante (96492 Cb/Mol)
f_i	: Aktivitätskoeffizient der Komponente i
$G_T^{\circ}(i)$	: Freie Enthalpie der Substanz i bei der Temperatur T
$\Delta G_{f,T}^{\circ}(i)$	: Freie Bildungsenthalpie der Substanz i aus den Elementen bei der Temperatur T
ΔG_T°	: Freie Reaktionsenthalpie bei der Temperatur T
$H_T^{\circ}(i)$	: Enthalpie der Substanz i bei der Temperatur T
$\Delta H_{f,T}^{\circ}(i)$	: Bildungsenthalpie der Substanz i aus den Elementen bei der Temperatur T
ΔH_T°	: Reaktionsenthalpie bei der Temperatur T
K	: Gleichgewichtskonstante
μ_i°	: chemisches Potential der reinen Substanz i
μ_i	: chemisches Potential der Substanz i in der Mischphase
M	: Spinellmischkristallreihe $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4$
O	: Olivinmischkristallreihe $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$
P	: Pyroxenmischkristallreihe $\text{FeSiO}_3 - \text{MgSiO}_3$

Fortsetzung der Symbolik:

p_{O_2}	: Sauerstoffpartialdruck, wird hier gleich der Fugazität gesetzt
R	: universelle Gaskonstante (1.9872 cal/Grad·Mol)
S	: SiO_2 - Phase, hier Cristobalit
$S_T^O(i)$	: Entropie der Substanz i bei der Temperatur T
$\Delta S_{f,T}^O$	: Bildungsentropie der Substanz i aus den Elementen bei der Temperatur T
ΔS_T^O	: Reaktionsentropie bei der Temperatur T
T	: Temperatur in Kelvin, wenn nicht anders vermerkt
t_i	: Überföhrungszahl der Ionensorte i
x_i	: Molenbruch der Komponente i

Standardbedingungen: 298.15 K und $p = 1$ atm

Fehlstellensymbolik für Olivin:

Fe_{Fe}^x	: Fe^{2+} auf normal besetztem Fe - Gitterplatz
$Fe_{Fe}^{\cdot}$	: Fe^{3+} auf normal besetztem Fe - Gitterplatz
Fe_{Si}''	: Fe^{2+} auf einem Si - Gitterplatz
$Fe_I^{\cdot\cdot}$	: Fe^{2+} auf einem Zwischengitterplatz
O_O^x	: O^{2-} auf einem normal besetzten Gitterplatz
O_I''	: O^{2-} auf einem Zwischengitterplatz
Si_{Si}^x	: Si^{4+} auf einem normal besetzten Si - Gitterplatz
$Si_I^{\cdot\cdot\cdot}$	: Si^{4+} auf einem Zwischengitterplatz
V_{Fe}'	: Leerstelle im Fe - Teilgitter
V_{Si}'''	: Leerstelle im Si - Teilgitter

Fortsetzung der Symbolik:

Fehlstellensymbolik für Spinell:

$\text{Fe}^{2+}/\text{B}/$	: Fe^{2+} - Ion auf einem Oktaederplatz
$\text{Fe}^{3+}/\text{B}/$	: Fe^{3+} - Ion auf einem Oktaederplatz
$/\text{B}/$	: Leerstelle auf einem Oktaederplatz

Zusammenfassung:

Im System Mg - Fe - Si - O wurden elektrochemische Messungen zur Bestimmung der Grundgleichgewichte unter währenden Bedingungen durchgeführt. Auf dieser Basis wurden neue thermodynamische Daten für die einzelnen Komponenten berechnet, die zu einer Übereinstimmung der Modellberechnungen mit den experimentellen Ergebnissen führen.

Während sich für das Grundgleichgewicht $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ die Ergebnisse der EMK - Messungen von R.W.Taylor und H. Schmalzried (1964) und K.Kitayama und T.Katsura (1968) bestätigen ließen, liegt nach eigenen Untersuchungen die $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Pufferkurve von D.R.Wones und M.C.Gilbert (1969) durchschnittlich um 0.3 log - Einheiten bei zu niedrigen Sauerstoffpartialdrucken.

Dies wird auch durch die EMK - Messungen im Mischkristallbereich des Systems Olivin/Spinell/Cristobalit/ O_2 bestätigt, wo bislang nur wenige Daten aus Gasequilibrierungsexperimenten von D.H.Speidel und E.F.Osborn (1967) vorlagen. Diese Werte sind allerdings nicht mit den eigenen Ergebnissen in Übereinstimmung zu bringen. Diese lassen sich wie folgt darstellen:

Im Temperaturbereich zwischen 980 und 1030 $^{\circ}\text{C}$ tritt bis $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} \geq 0.60 \pm 0.01$ neben Olivin und Spinell Cristobalit als zweite Silikatphase auf; bei forsteritreicheren Zusammensetzungen erscheint an Stelle des Gleichgewichts Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2 das Gleichgewicht Olivin/Pyroxen/Spinell/ O_2 . Die Steigung der Gleichgewichtsgeraden kann in beiden Systeme -

men als annähernd gleich angesehen werden.

Die Mischkristallreihe Forsterit - Fayalit zeigt eine schwach positive Abweichung vom Idealverhalten; eine Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten ließ sich im Temperaturbereich zwischen 980 und 1090 °C nicht nachweisen.

Für die Spinellmischkristallreihe Magnetit - Magnesioferrit im Gleichgewicht mit Olivin und Cristobalit bzw. Pyroxen konnte eine positive Abweichung vom Idealverhalten wahrscheinlich gemacht werden. Die Abweichung ließ sich jedoch nicht eindeutig quantifizieren, da die Zusammensetzung der Spinelle in vorliegender Arbeit nicht analysiert und nur für sehr eisenreiche Spinelle auf die Arbeit von D.H.Speidel und E.F. Osborn (1967) zurückgegriffen werden konnte.

Als wesentliches Ergebnis dieser Arbeit kann festgehalten werden, daß sich das Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ im Temperaturbereich zwischen 690 und 1150 °C nicht durch die gleiche Funktion beschreiben läßt. Während bei Temperaturen über 914 °C die Linearität der $\log p_{\text{O}_2} - 1/T$ - Relation gewahrt bleibt, kann dies für Temperaturen unter 914 °C nur in erster Näherung angenommen werden. Vielmehr nähert sich der $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffer bei Temperaturerniedrigung dem Gleichgewichtsdruck des $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ - Puffers an.

Mögliche Fehlordnungsreaktionen des Fayalits, wie sie bereits in der Literatur diskutiert worden sind, lassen sich zur Deutung dieses Verhaltens nicht heranziehen, da sich bei der vorliegenden Selbstpufferung des Systems dann die Fehlstellen -

konzentration im Fayalit bei einer Temperatur - und damit resultierenden p_{O_2} - Erniedrigung erhöhen müßte. Dies aber widerspricht den Ergebnissen aus Experimenten mit extern gesteuerter Pufferungsatmosphäre (Gasmischungen).

Aus den elektrochemisch bestimmten Fayalitgleichgewichten resultiert, daß bislang die freie Bildungsenthalpie des Magnetits zu negativ angesetzt wurde. Als neuer Wert wird für die Standardbildungsenthalpie des Magnetits $\Delta H_{f,298}^O(Fe_3O_4) = -265150 \text{ cal/Mol}$ vorgeschlagen, der um 1.51 kcal/Mol positiver ist als jener im Tabellenwerk von R.A.Robie et al. (1978).

Um eine bessere Konsistenz zwischen Berechnung und experimentellen Ergebnissen der Fayalitgleichgewichte zu erreichen, wurde eine Korrektur der Molwärme des Fayalits notwendig.

Es ergibt sich der neue Ansatz:

$$c_p(Fe_2SiO_4) = 64.331 - 12.99 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3886567 \cdot T^{-2} \quad (298 - 1480 \text{ K}),$$

wenn für die Standardbildungsenthalpie und Entropie des Fayalits die Daten von R.A.Robie und D.R.Waldbaum (1968) übernommen werden.

Auf der Basis der in dieser Arbeit bestimmten Aktivitäten von Forsterit und Fayalit sowie der Verteilung von Fe^{2+} und Mg^{2+} zwischen koexistierenden Olivinen und Pyroxenen und thermodynamischer Daten aus dem Mischkristallbereich des Systems Olivin/Spinell/Pyroxen/ O_2 wurden die Grundgleichgewichte des Ferrosilits und hieraus dessen freie Enthalpie bei hohen Temperaturen abgeleitet.

Um Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment zu er-

zielen, wurde bei Verwendung der $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ - und S_{298}° - Werte für Ferrosilit nach H.C.Helgeson et al. (1978) die Molwärme des Ferrosilits korrigiert. Es wird folgende Funktion dafür vorgeschlagen:

$$c_p(\text{FeSiO}_3) = 59.663 - 19.929 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4884999 \cdot T^{-2} \\ (298 - \text{Smp.}).$$

Mit den hier neu bestimmten, z.T. aus der Literatur übernommenen thermodynamischen Grunddaten für die im System Mg - Fe - Si - O vorkommenden Verbindungen lassen sich die meisten Gleichgewichte (außer die in Gegenwart von Magnesioiwüstiten) zuverlässig berechnen und mit vorhandenen Experimentalergebnissen korrelieren.

Weiterhin wurden röntgenographische Untersuchungen durchgeführt, um eine sichere Bestimmung der Olivinzusammensetzung aus röntgenographischen Daten zu ermöglichen. Für die Olivinmischkristallreihe ergibt sich im Fall von a_o , c_o , V_o und $d_{(130)}$ eine schwach positive Abweichung von der Vegardschen Regel, während für $b_o = f(x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4})$ Linearität festgestellt wurde.

Nach vorliegenden Gitterkonstantenbestimmungen an Fayaliten, die bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken und Temperaturen equilibriert wurden, ist eine Korrelation zwischen dem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnis im Fayalit und dessen Gitterparameter nicht erkennbar. Dieses Ergebnis wird aus kristallographischer Sicht diskutiert.

Die röntgenographische Analyse der Pyroxenphase in den abgeschreckten Proben aus den EMK - Messungen hat ergeben, daß Protopyroxen bis zu einer Zusammensetzung von $x_{\text{FeSiO}_3} = 0.2$ erscheint. Der Protopyroxen hat sich durch Reaktion von Olivin mit der bei dessen Oxidation freigesetzten Kieselsäure (z.T. amorph bzw. als stark fehlgeordneter Cristobalit vorliegend) bei Temperaturen zwischen 1000 und 1060 °C gebildet. Nachdem das Stabilitätsfeld von Protopyroxen aber erst oberhalb von 1250 °C (R.G.Schwab (1969), R.G.Schwab und M.Schweirin (1975)) beginnt, muß bei den eigenen Experimenten das Auftreten dieser Modifikation als metastabil betrachtet werden, da für $T < 1250$ °C Protopyroxen gegenüber Tiefklinopyroxen die Phase mit der größeren freien Enthalpie ist. Eine mögliche thermodynamische Erklärung für das nicht nur in vorliegenden Experimenten, sondern auch in früheren Untersuchungen (P.A.Lange und M.Koltermann (1966)) bereits mehrfach beobachtete Auftreten von Protopyroxen bei Raumtemperatur hat R.G.Schwab (1969) bei seiner Diskussion des sog. "Steatit" - Problems gegeben und es kann auf diese Arbeit verwiesen werden.

A Einleitung

Das System Mg - Fe - Si - O stellt ein wichtiges Teilsystem im Erdmantel dar. In ihm treten als Mischkristallreihen die Orthosilikate Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 (Olivine), die Metasilikate MgSiO_3 - FeSiO_3 (Pyroxene) und die Spinnelle Fe_3O_4 - MgFe_2O_4 (Ferrite) auf, die weitgehend den Chemismus basischer und ultrabasischer Gesteine repräsentieren.

In diesem System stellt jedoch gegenüber anderen Teilsystemen des Erdmantels - z.B. CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - neben Gesamtdruck und Temperatur der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} einen wesentlichen thermodynamischen Parameter dar, und zwar sowohl für Redoxreaktionen im Liquidus - Solidus - wie im Subsolidusbereich.

Die vorliegende Arbeit wurde notwendig, weil sich bisherige Untersuchungen des Systems Mg - Fe - Si - O im Bereich der Silikate fast ausschließlich auf den Liquidusbereich bzw. im Subsolidusbereich auf Phasengleichgewichte mit metallischem Eisen beschränken. Letztere lassen sich zwar mit gutem Erfolg zum Verständnis der Bildungsbedingungen chondritischer Meteoriten (Larimer, J.W. (1968)) heranziehen, jedoch nicht für das magmatische Environment der Erde, wo Eisen in zwei - bzw. dreiwertiger Form vorliegt.

Bisherige Arbeiten

Die ersten systematischen Untersuchungen in den Systemen $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ (1932) und $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ (1935) stammen von N.L.Bowen und J.F.Schairer. Neben der kontinuierlichen Mischkristallbildung bei den Olivinen fanden sie heraus, daß unter Normaldruck das eisenhaltige Endglied der Pyroxenmischkristallreihe, Ferrosilit, nicht stabil ist. Da sie als Tiegelmaterial Elektrolyteisen benutzten und die gesamte Versuchsanordnung in evakuierten Quarzglasröhrchen untergebracht war, definierten sie auf diese Art und Weise den p_{O_2} in ihren Systemen.

Wichtige thermodynamische Daten im binären System $\text{Fe} - \text{O}$, sowohl im Liquidus - als auch im Subsolidusbereich, erhielten L.S.Darken und R.W.Gurry in den Jahren 1945 und 1946, als sie über CO_2/CO - Gasmischungen die Phasengrenzen $\text{Fe}/\text{Wüstit}$ und $\text{Wüstit}/\text{Magnetit}$, weiterhin die Zusammensetzung und Aktivität des Wüstits im Einphasenfeld sowie an der oberen Phasengrenze und die thermodynamischen Eigenschaften der Schmelzphase bestimmten.

Darauf folgten 1948 L.S.Darken's Experimente über den Einfluß der Gaszusammensetzung auf den Schmelzpunkt von Eisenoxiden im Kontakt mit SiO_2 , wobei er seine Ergebnisse mit denjenigen von R.Schenck et al. (1932) und N.L.Bowen und J.F.Schairer (1932) korrelierte.

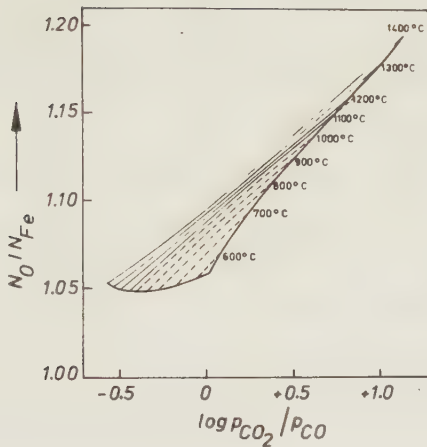


Abb. 1 : Zusammensetzung des Wüstits an seinen Stabilitätsgrenzen und im Einphasengebiet als $f(T, p_{O_2})$ nach Darken/Gurry (1945).

A.Muan (1955) untersuchte im ternären System $FeO - Fe_2O_3 - SiO_2$ die Zusammensetzung der Schmelze und Phasengleichgewichte bei Liquidustemperaturen und diskutierte die verschiedenen Kristallisationsbahnen bei

- a) konstantem p_{O_2} ,
- b) konstantem CO_2/H_2 - Verhältnis der Gasphase und
- c) konstantbleibender Gesamtzusammensetzung der kondensierten Phasen.

Gemeinsam mit E.F.Osborn (1956) weitete er die Experimente auf das quaternäre System $MgO - FeO - Fe_2O_3 - SiO_2$ aus.

Im gleichen Jahr, in dem W.C.Hahn und A.Muan (1962) Aktivitätsmessungen im System $\text{MgO} - \text{FeO}$ durchführten, bei denen sie eine ausgesprochen positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz feststellten, berechneten H.P.Eugster und D.R.Wones (1962) die Redoxgleichgewichte des Fayalits aus thermodynamischen Grunddaten.

Zwei Jahre darauf legten R.W.Taylor und H.Schmalzried (1964) erstmalig für den $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffer Werte aus EMK - Messungen mit galvanischen Hochtemperaturzellen bei 900, 1000 und 1100 °C vor.

Weitere Daten lieferten K.Schwerdtfeger und A.Muan (1966) für die Gleichgewichte $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ und $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$, die sie über CO_2/CO - Gasmischungen equilibrierten.

Im Temperaturbereich von 1129 bis 1174 °C bestimmten K.Kitayama und T.Katsura (1968) die Sauerstoffpartialdrucke für die untere Grenze des Fayalitfeldes. Die Zusammensetzung ihrer Gasmischungen kontrollierten sie mittels eines CSZ - Festelektrolytsensors.

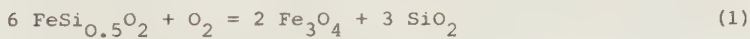
Bereits ein Jahr zuvor hatten D.H.Speidel und E.F. Osborn (1967) die Elementverteilung zwischen koexistierenden Phasen im System $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ als $f(T, p_{\text{O}_2})$ untersucht. In ihrer Arbeit wurden erstmalig thermodynamische Werte aus dem Mischkristallbereich der Olivine, die sich im Gleichgewicht mit Spinell und SiO_2 bzw. Pyroxen befanden, bei Subsolidustemperaturen angegeben (siehe Tab. 1).

Tab. 1 : Eisenoxidgehalt von koexistierenden Phasen im System MgO - FeO - Fe₂O₃ - SiO₂ nach Speidel/Osborn (1967).

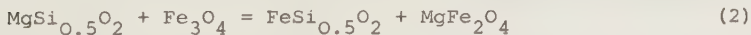
T in °C	- log p _{O₂}	FeO im Olivin	FeO im Pyroxen	FeO im Spinell	Tridymit
1350	0.7	9.0	4.5	85.5	--
1350	0.7	--	5.5	86.0	vorhanden
1240	6.3	32.0	20.0	97.5	--
1240	6.3	32.0	21.0	98.0	vorhanden
1240	7.3	39.0	27.0	98.5	vorhanden
1165	8.3	33.5	--	98.7	vorhanden
1126	0.7	10.0	4.0	85.7	--
1125	9.3	47.0	--	99.0	vorhanden
1080	10.0	45.5	--	99.0	vorhanden

Das gesamte Eisen ist in Gew. - % FeO angegeben.

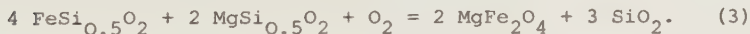
Mit neuesten thermodynamischen Ausgangsdaten ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$, S_{298}° - und c_p - Werten) berechnete R.G.Schwab (1968) neben weiteren Pufferkurven im System Fe - Si - O auch die des Fayalitstabilitätsbereichs. Gemeinsam mit G.Mages (1970) erstellte er ein Redoxmodell für den Olivinmischkristall - bereich auf der Basis von Experimentalergebnissen mit $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} \ll 0.1$. Hierbei kombinierten sie die Redoxreaktion



mit dem Verteilungsgleichgewicht



zu folgender Summengleichung:



Aus der freien Reaktionsenthalpie der Gleichung (3) und mit den aus (2) errechneten Spinellaktivitäten, eingesetzt in (3), berechneten sie die Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts (3) gemäß

$$\log p_{O_2} = \log p_{O_2}^+ + 2 \cdot \log a_{Fe_3O_4} - 4 \cdot \log a_{FeSi_{0.5}O_2} - 2 \cdot \log a_{MgSi_{0.5}O_2} \quad (4)$$

wobei $p_{O_2}^+$ der Sauerstoffpartialdruck der Grundreaktion (1) ist.

Die Aktivitäten wurden hierbei gleich den Molenbrüchen gesetzt, was jedoch nur in erster Näherung angenommen werden kann.

So stellten R.Nafziger und A.Muan (1967), K.Kitayama und T.Katsura (1968), E.Olsen und T.E.Bunch (1970) sowie R.J. Williams (1972) für die Olivinmischkristallreihe eine positive Abweichung vom Idealverhalten fest. In der Abb. 2 sind die Werte aus den beiden erstgenannten Arbeiten dargestellt.

Im Jahr 1969 führten D.R.Wones und M.C.Gilbert Hydrothermal - experimente zur Festlegung der Fayalit/Magnetit/Quarz/ O_2 - Gleichgewichtskurve zwischen 600 und 800 °C durch. Extrapolation und Korrelation ihrer Werte mit Ergebnissen anderer Autoren bei höheren Temperaturen führte zu folgender Regressionsgleichung für diesen Puffer:

$$\log p_{O_2} = - \frac{25738}{T} + 9.00 \quad (\pm 0.1). \quad (5)$$

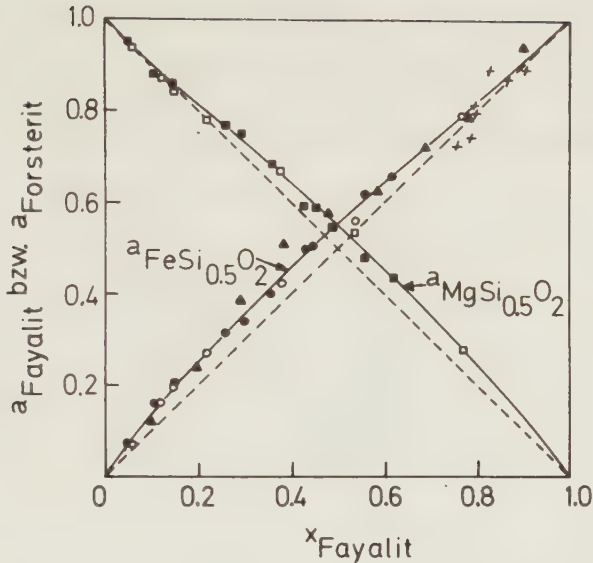


Abb. 2 : Olivinaktivitäten im System $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ nach Nafziger/Muan (1967) und Kitayama/Katsura (1968).

Nafziger/Muan:

$a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$ (✕), berechnet aus dem Gleichgewicht Olivin/Fe/SiO₂/O₂ bei 1150 und 1200 °C.

$a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$ (●) und $a_{\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_2}$ (■), berechnet aus dem Gleichgewicht Olivin/Pyroxen/Fe/O₂ bei 1200 °C.

$a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$ (○) und $a_{\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_2}$ (□), berechnet aus dem Gleichgewicht Olivin/Magnesiowüstit bei 1200 °C.

Kitayama/Katsura:

$a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$ (▲), berechnet aus den Gleichgewichten Olivin/Fe/SiO₂/O₂ und Olivin/Pyroxen/Fe/O₂ bei 1204 °C.

Über CO_2/H_2 - Gasmischungen, die mit einem CSZ - Festelektrolyten kontrolliert wurden, untersuchte R.J.Williams (1971) zahlreiche Gleichgewichte im System Fe - MgO - SiO_2 - O_2 und berechnete die Reaktionskonstanten als $f(1/T)$.

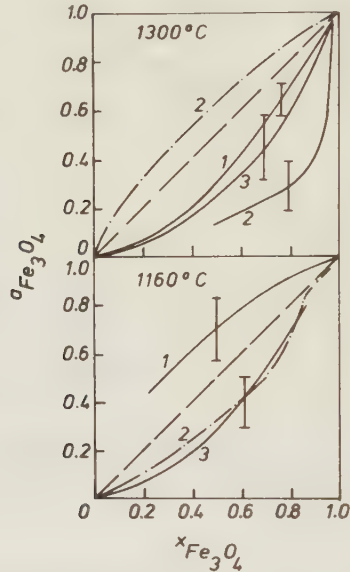


Abb.3 : Berechnete Spinellaktivitäten der Mischkristallreihe Magnetit - Magnesioferrit nach R.Nafziger (1973).

— : Spinell im Gleichgewicht mit Mg - Wüstiten
- - - : Spinell im Gleichgewicht mit Hämatit

Die Ziffern 1 bis 3 geben die Methode der Spinellaktivitätsberechnung an.

- 1 : abgeleitet aus thermodynamischen Daten der Gleichgewichte Fe/Mg - Wüstit bzw. Mg - Wüstit/Spinell
- 2 : aus Spinell - Hämatitgleichgewichten
- 3 : aus Magnesiowürsttdefektdaten

Aus Magnesiowüstitdefektdaten, Spinell - Hämatitgleichgewichtsdaten und thermodynamischen Eigenschaften von equilibrierten Magnesiowüstiten innerhalb des Einphasenfeldes leitete R.Nafziger (1973) über ternäre Integrationen die Spinellaktivitäten im System $Mg - Fe - O$ ab (siehe Abb. 3). Unter der Annahme, daß die Spinellzusammensetzung in Koexistenz mit Silikatphasen annähernd dieselbe ist wie jene im Gleichgewicht mit Magnesiowüstiten, berechnete er die Olivin - und Pyroxenaktivitäten der entsprechenden Gleichgewichte.

Auf der Basis der von D.R.Wones und M.C.Gilbert (1969) vorgeschlagenen Fayalit/Magnetit/Quarz/ O_2 - Pufferkurve, Olivin - und Pyroxenaktivitätskoeffizienten nach R.J. Williams (1971) und (1972) und den Zusammensetzungen von koexistierenden Olivinen und Pyroxenen nach L.Medaris (1969) erstellte U.Nitsan (1974) ein weiteres Redoxmodell für Olivine im Mischkristallbereich. Seine Ergebnisse sind in der Abb. 4 dargestellt.

Um die Lage der Gleichgewichtskurven $Fe_2SiO_4/Fe/SiO_2/O_2$ und $Fe_2SiO_4/Fe_3O_4/SiO_2/O_2$ zu klären, führten R.G.Schwab und G.Söhnlein (1977) EMK - Messungen im Mg - freien Teil des Systems durch und definierten unter anderem eine Aktivität des zweiwertigen Eisens im Fayalit an der oberen Phasengrenze.

Spinell/ SiO_2/O_2 bzw. Olivin/Spinell/Pyroxen/ O_2 wie Zusammensetzungen und Aktivitäten von koexistierenden Olivinen und Pyroxenen sowie von Spinellen. Teilweise sind in der Literatur auch große Unterschiede in den thermodynamischen Grunddaten der einzelnen Komponenten festzustellen. In vorliegender Arbeit wird daher auch versucht, exaktere thermodynamische Grunddaten zu erarbeiten und die unter währenden Bedingungen erhaltenen experimentellen Gleichgewichtsdaten mit den thermodynamischen Modellberechnungen in Einklang zu bringen.

B Charakterisierung der einzelnen Phasen

1. Die Olivinmischkristallreihe Forsterit (Mg_2SiO_4) -
Fayalit (Fe_2SiO_4)



Abb. 5 : Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fayalitkristallen mit z.T. aufgewachsenen Tridymitkriställchen, die aus einer aufgeschmolzenen Probe innerhalb des CSZ - Rohrs bei niedrigen p_{O_2} kristallisiert sind (Vergrößerung 2680 x)

Olivine sind Inselsilikate und typische Minerale basischer und ultrabasischer Gesteine wie Olivinbasalte, - gabbros, Olivinite und Peridotite. In der Zusammensetzung $\text{Fo}_{90}\text{Fay}_{10}$ bilden sie vermutlich einen wesentlichen Bestandteil des oberen Erdmantels. Die Mischkristallbildung zwischen Forsterit und Fayalit ist lückenlos.

In der Abb. 5 sind Fayalitkristalle zu sehen, die sich zusammen mit Tridymit aus einer Schmelzphase gebildet haben. Wirtschaftliche Bedeutung hat nur die Forsteritkomponente, die als Feuerfestmaterial in der Glas- und Eisenverhüttungsindustrie Verwendung findet.

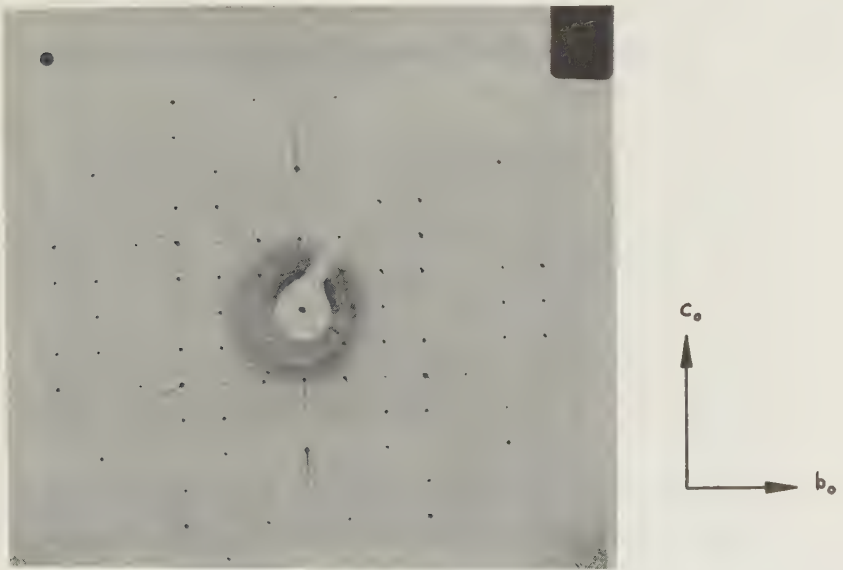


Abb. 6 : Präzessionsaufnahme der nullten Schicht eines Fayalits. Belichtungsdauer : 8 h Mo - $K\alpha$ - Strahlung.

Die Olivine kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe Pbnm. Die Struktur ist häufig untersucht worden (Bragg, W.L. und Brown, G.B. (1926), Birle, J.D. et al. (1968), Smith, J.R. (1975), Hazen, R.M. (1976)); auf diese Arbeiten sei verwiesen.

Die Abb. 6 zeigt eine Präzessionsaufnahme eines synthetischen Fayalits.

Die Bestimmung der Olivinzusammensetzung in den abgeschreckten Proben aus den EMK - Messungen erfolgte röntgenographisch (siehe Abschnitt D 1).

2. Die Pyroxenmischkristallreihe Enstatit (MgSiO_3) - Ferrosilit (FeSiO_3)

Pyroxene sind Kettensilikate und wie die Olivine wichtige gesteinsbildende Minerale. Ihre Verbreitung in magmatischen und metamorphen Gesteinen ist jedoch größer, da sie auf Grund des höheren SiO_2 - Gehalts in ihrer Struktur auch im SiO_2 - gesättigten Milieu stabil sind.

Sie kristallisieren aus Magmen bei tieferen Temperaturen als die Olivine bzw. entstehen häufig durch Resorption von diesen durch SiO_2 - reiche Schmelzen.

Im Gegensatz zu den Olivinen kommen sie in mehreren Modifikationen vor. Hinsichtlich der Struktur und der Stabilität der jeweiligen Pyroxenmodifikationen wird auf die Arbeiten von R.G.Schwab (1969), Smith, J.V. (1969) und R.G.Schwab

und M.Schwerin (1975) verwiesen.

Die Mischkristallbildung zwischen MgSiO_3 und FeSiO_3 ist bei Synthesen unter Normaldruck nicht lückenlos, da Ferrosilit bei 1 atm nicht stabil ist. Nach R.G.Schwab (1969) und M.Schwerin (1977) gelingt die Herstellung von Mg - Fe - Pyroxenen aus stöchiometrischen Oxidmischungen bei 1 atm bis etwa 65 Mol - % FeSiO_3 unter niedrigen Sauerstoffpartialdrücken. Darüber hinaus tritt in zunehmendem Maße Zersetzung in Olivin und Tridymit ein, sodaß bei der Synthese von sehr eisenreichen Pyroxenen auf Hochdruckmethoden zurückgegriffen werden muß.

In natürlichen Gesteinen kann Orthopyroxen mit hohen Eisengehalten (Ferrohypersthen und Eulit (bis zu 88 Mol - % FeSiO_3)) vertreten sein. Diese Vorkommen sind auf gabbroide und metamorphe Gesteine beschränkt; Ferrosilitgehalte größer als 80 Mol - % im Pyroxen sind aber selten.

Die Bestimmung der Pyroxenzusammensetzung in vorliegender Arbeit erfolgte teilsröntgenographisch (siehe Abschnitt G IV, 2 a) bzw. über die Mg - Fe - Verteilung zwischen koexistierenden Olivin - Pyroxenpaaren (siehe Abschnitt G IV, 2 b).

3. Die SiO_2 - Phase

Da das SiO_2 in dieser Arbeit als Cristobalit vorlag, sollen nur dessen beide Modifikationen kurz angesprochen werden.

Hochcristobalit kristallisiert kubisch. Über die Raumgruppe liegen zwei unterschiedliche Angaben vor, nämlich $P2_13$ und $Fd3m$. Die Hochtemperaturphase transformiert bei 270°C in die Tieftemperaturmodifikation (Raumgruppe $P4_12_12$). Die Struktur ist etwas lockerer gepackt als beim Quarz und es liegt zumeist eine eindimensionale Fehlordnung vor. Röntgenographische Untersuchungen und Studien über das Umwandungsverhalten der einzelnen SiO_2 - Modifikationen wurden von O.Flörke (1961) und (1967) durchgeführt.

Der Nachweis der Cristobalitphase erfolgte in dieser Arbeit optisch durch Bestimmung der Brechungsindizes. Da n_α etwas größer als 1.482 und n_β nur geringfügig kleiner als 1.488 war, konnte Tridymit als weitere mögliche SiO_2 - Modifikation ausgeschlossen werden. Auf den Guinieraufnahmen ($\text{Cu K}\alpha$ - Strahlung) war ein diffuser Reflex vorhanden, dessen 2θ - Wert zwischen 21.85 und 21.98 variierte, was für Tiefcristobalit (101) spricht.

4. Die Spinellmischkristallreihe Magnetit (Fe_3O_4) - Magnesioferrit (MgFe_2O_4)

Die Spinelle der Mischkristallreihe Fe_3O_4 - MgFe_2O_4 haben industriell große Bedeutung erlangt, da sie wegen ihrer ferromagnetischen Eigenschaften in der Hochfrequenztechnik benötigt werden.

In der Natur kommen sie akzessorisch in basischen Magmatiten vor und bilden mit Ulvöspinell Fe_2TiO_4 Mischkristalle. Sie kristallisieren mit kubisch flächenzentrierter Struktur.

tur in der Raumgruppe $Fd3m$.

Bei Raumtemperatur liegt Magnetit als Inversspinell (H.Schmalzried (1962), C.G.Shull und J.S.Smart (1949), W.C.Allen (1966)) vor, für höhere Temperaturen haben J.Brynestad und H.Flood (1958) eine statistische Verteilung von Fe^{2+} und Fe^{3+} über alle verfügbaren Gitterplätze vorgeschlagen.

Das zweite Endglied der Mischkristallreihe, $MgFe_2O_4$, muß als Teil des ternären Systems $MgO - FeO - Fe_2O_3$ betrachtet werden, da bei höheren Temperaturen selbst bei einem p_{O_2} von mehreren zehn Atmosphären immer noch etwas FeO durch Dissoziation (E.I.Aksel'rod et al. (1971)) gebildet wird. Wie durch Neutronenbeugung (L.M.Corliss et al. (1953)) und Röntgenbeugung (F.Bertaut (1951)) bestimmt wurde, ist die Struktur weder völlig invers noch normal.

Große Unstimmigkeiten sind in der Literatur hinsichtlich der Zusammensetzung des reinen Magnesioferrits vorhanden. So fordern viele Autoren (H.S.Roberts und H.E.Merwin (1932), D.L.Fresh (1956), C.F.Blackman, A.E.Paladino (1960)) einen an MgO übersättigten $Mg - Ferrit$ der Zusammensetzung $(MgO)_x \cdot MgFe_2O_4$ mit $x = 0.07 - 0.09$, während dies andere Autoren (T.Katsura und S.Kimura (1965), D.H.Speidel (1967), P.Reijnen (1968)) bei ihren Untersuchungen im System $MgO - FeO - Fe_2O_3$ nicht bestätigen konnten und ein Kation/Anion - Verhältnis von 0.75 über den gesamten Mischkristallbereich hinweg feststellten, solange sich der Spinell im Gleichgewicht mit Magnesioferrit befindet.

Spinelle im Gleichgewicht mit Hämatit können größere Mengen an Fe_2O_3 in ihrem Gitter lösen, wodurch ein Kationen - unterschub erzeugt wird. Nach B.Y.Sukharevsky et al. (1968) beträgt für einen maximal oxidierten Magnetit die Konzentration der Kationenleerstellen 3.50 Atomprozent, für einen maximal reduzierten Mg - Ferrit die Konzentration der Anionenleerstellen 1.75 Atomprozent.



Abb. 7 : Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Spinell - kristallen, die sich aus einer aufgeschmolzenen Probe an der Pt - Elektrode der CSZ - Zelle abgeschieden haben (Vergrößerung 2912 x)

Während die beiden Endglieder in der Literatur ausgiebig untersucht worden sind, liegen aus dem Mischkristallbereich nur sehr spärliche Informationen vor wie z.B. die Gitterkonstante als $f(\bar{T}, x)$ (B.Y.Sukharevsky et al (1968)). a_o wird von der Kationenverteilung beeinflusst und ist somit in starkem Ausmaß von der Temperatur abhängig, dagegen nur gering vom Sauerstoffpartialdruck, wie die Experimente von E.I.Aksel'rod et al. (1971) gezeigt haben.

In vorliegender Arbeit wurde der Spinell in den abgeschreckten Proben röntgenographisch nachgewiesen; allerdings läßt sich a_o nicht mit $x_{Fe_3O_4}$ korrelieren, obwohl mehrere Serien der Mischkristallreihe unter verschiedenen p_{O_2} - und T - Bedingungen synthetisiert und anschließend röntgenographisch analysiert wurden.

Abb. 7 zeigt Spinellkristalle, die aus einer aufgeschmolzenen Probe kristallisiert sind.

C Synthese der Olivine

Als Probensubstanz für die EMK - Messungen wurden Olivine über den gesamten Mischkristallbereich durch Festkörperperre - aktion bei Atmosphärendruck synthetisiert. Als Ausgangsmaterialien dienten

MgO, hergestellt durch zweitägiges Glühen von MgCO_3 (Merck p.a.) bei 1200°C ,

Fe_2O_3 (Merck p.a.), bei 800°C für 24 h geglüht und SiO_2 , Quarzmehl Dörentrop Nr.12, zweitägig bei 1300°C geglüht.

Sämtlichen Berechnungen der Einwaagen liegen die Molekulargewichte aus dem Tabellenwerk Küster - Thiel - Fischbeck (1972) zugrunde.

Die stöchiometrisch eingewogenen Substanzgemische wurden durch mehrmaliges Verreiben im Achatmörser und maschinelles Mischen homogenisiert.

Die Durchführung der Synthesen erfolgte in vertikalen Siliciumdioxid - Litrohröfen bei Temperaturen zwischen 1160 und 1400°C entsprechend der Olivinzusammensetzung. Die Reaktionsdauer reichte von vier bis acht Tagen. Als Arbeitsrohre fanden gasdichte Pythagorasrohre Verwendung, die unter N_2 (nachgereinigt) - Überdruck standen, um eventuelles Eindringen von O_2 durch feine Haarrisse in den Probenraum zu verhindern.

Um den Einbau des Eisens ins Olivin Gitter in zweiwertiger Form zu gewährleisten, wurden die erforderlichen Sauerstoff -

partialdrucke mit Ni/NiO - bzw. Fe/FeO - Puffern nach der Methode von R.G.Schwab (1967) eingestellt. Verwendet wurden mit der jeweiligen Probe vorgesättigte Platintiegel, um Eisenverluste während der Synthese zu vermeiden (siehe R.B.Sosman und J.C.Hostetter (1915), R.B.Merrill et al. (1973), C.R.Stern und P.J.Wyllie (1975)). Die röntgenographische Überprüfung der Reaktionsprodukte mit einer Guinier - kamera erbrachte keinen Nachweis von Erzphasen und Cristobalit; mikroskopisch konnte bei vereinzelt Proben Cristobalit in Spuren festgestellt werden, aber keine Erzausscheidungen. Die Zusammensetzung der Olivine kann somit auf ± 2 Mol - % genau angegeben werden.

D Röntgenographische Untersuchungen von Olivinen

1. Die Bestimmung der Olivinzusammensetzung

Für die Bestimmung der Olivinzusammensetzung in Phasen - gemengen eignet sich neben der optischen Methode (A.Polder - dervaat (1950)) insbesondere die röntgenographische Analyse, die vor allem bei sehr kleinen und stark gefärbten Kristalliten wesentlich genauere Resultate liefert.

Die ersten Untersuchungen dieser Art an Olivinen wurden von H.S.Yoder und T.G.Sahama (1957) durchgeführt, indem sie den (130) - Reflex von 31 chemisch analysierten, natürlichen und 7 synthetischen Olivinen (3 Forsterite, 3 Fayalite und 1 Tephroit) bezogen auf den (111) - Reflex von Silizium vermessen haben. Sie stellten dabei eine lineare Abhängigkeit von $d_{(130)}$ vom Forsteritgehalt fest.

Weitere Arbeiten, die die Zusammensetzung von natürlichen Olivinen zu den Zelldimensionen in Relation setzten, stammen von A.Henriques (1957), R.O.Heckroodt (1958), L.J.Jam - bor und C.H.Smith (1964), S.J.Louisnathan und V.J.Smith (1968) und J.C.Jahanbagloo (1969).

Die Bestimmungskurven dieser Autoren lassen sich jedoch nur mit Vorbehalt auf synthetische Olivine des Systems $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ anwenden, da der Einfluß von weiteren Elementen wie Ca, Mn und Ni auf die Gitterparameter erheblich sein kann.

Aus diesem Grund wurden von einigen Autoren, die sich mit der röntgenographischen Analyse von synthetischen Olivinen

der Mischkristallreihe Forsterit - Fayalit befaßten, graphische Bestimmungskurven und Regressionsgleichungen erstellt, die die Abhängigkeit der Zellparameter von der Zusammensetzung und umgekehrt wiedergeben (S.Akimoto und H.Fujisawa (1968), G.W.Fisher und L.Medaris (1969), L.Medaris (1969), A.N.Suturin et al. (1971)).

Trotz der "Sauberkeit" des Systems liegen jedoch immer noch beträchtliche Diskrepanzen in den Ergebnissen vor. Dies ist aus der Tab. 2, in der die Gitterparameter der Mischkristallendglieder aus einigen Untersuchungen verglichen werden, ersichtlich.

Die Unterschiede sind nicht auf die reinen Komponenten beschränkt, sondern setzen sich auch in den Mischkristallbereich fort.

Aus diesem Grund wurden 24 Olivine (Synthesebedingungen siehe Abschnitt C) mit einer Guinierkamera untersucht und auf dieser Basis eigene Bestimmungskurven und Regressionsgleichungen erstellt, mit denen später der Fayalitgehalt im Olivin bei den abgeschreckten Proben aus den EMK-Messungen schnell und mit großer Genauigkeit ermittelt werden konnte.

Die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sind in der Tab. 3 angegeben.

Tab. 2 : Gitterkonstanten von synthetischen Forsteriten und Fayaliten nach verschiedenen Autoren.

a) Forsterit:

a_0 in Å	b_0 in Å	c_0 in Å	Referenz
4.756(5)	10.195(5)	5.981(10)	Yoder/Sahama (1957)
4.7543(13)	10.2000(14)	5.9814(3)	Louisnathan/Smith (1968)
4.756(1)	10.197(1)	5.982(1)	Akimoto/Fujisawa (1968)
4.7533(6)	10.1977(14)	5.9820(7)	Matsui/Syono (1968)
4.753(1)	10.196(1)	5.979(1)	Fisher/Medaris (1969) (hydrothermal bei 500 bar)
4.751(2)	10.1973(7)	5.979(1)	Fisher/Medaris (1969) (hydrothermal bei 2000 bar)
4.754(1)	10.205(2)	5.983(1)	Moody (1976)

b) Fayalit:

4.817(5)	10.475(5)	6.105(10)	Yoder/Sahama (1957)
4.820(2)	10.485(5)	6.093(2)	Santoro et al. (1966)
4.8186(8)	10.4822(2)	6.1108(2)	Louisnathan/Smith (1968)
4.822	10.517	6.056	Wyderko/Mazanek (1968)
4.821(1)	10.477(1)	6.086(1)	Akimoto/Fujisawa (1968)
4.815(4)	10.490(9)	6.085(8)	Fisher/Medaris (1969) (hydrothermal bei 500 bar)
4.819(5)	10.470(5)	6.086(3)	Fisher/Medaris (1969) (hydrothermal bei 2000 bar)
4.818(2)	10.471(3)	6.086(2)	Smyth, J.R. (1975)
4.8207(3)	10.4775(9)	6.0889(6)	Schwab/Söhnlein (1977) ⁺)
4.8210(3)	10.4764(9)	6.0865(6)	Schwab/Söhnlein (1977) ⁺⁺)

+) an der Phasengrenze $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe/SiO}_2/\text{O}_2$ bei 1160 °C abgeschreckt

++) an der Phasengrenze $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ bei 1160 °C abgeschreckt

Tab. 3 : Gitterkonstanten synthetischer Olivine als Funktion des Fayalitgehalts (eigene Bestimmung).

x_{Fay}	a_o in Å	b_o in Å	c_o in Å	V_o in Å ³	$d_{(130)}$ in Å
1.0	4.8210(2)	10.4785(4)	6.0891(3)	307.60(4)	2.8282
0.9	4.8169(2)	10.4512(5)	6.0783(2)	306.00(4)	2.8228
0.8	4.8111(1)	10.4213(4)	6.0684(2)	304.26(2)	2.8164
0.75	4.8074(2)	10.4063(7)	6.0818(3)	303.25(5)	2.8135
0.7	4.8043(1)	10.3923(4)	6.0577(2)	302.45(3)	2.8096
0.65	4.8007(2)	10.3777(6)	6.0515(3)	301.49(4)	2.8069
0.6	4.7986(1)	10.3665(4)	6.0482(3)	300.87(3)	2.8044
0.59	4.7974(2)	10.3635(6)	6.0463(2)	300.61(4)	2.8041
0.5	4.7929(2)	10.3412(3)	6.0380(3)	299.27(3)	2.7984
0.425	4.7871(3)	10.3181(6)	6.0297(3)	297.83(5)	2.7937
0.4	4.7849(2)	10.3101(4)	6.0263(2)	297.29(4)	2.7915
0.35	4.7818(2)	10.2972(6)	6.0223(3)	296.53(5)	2.7888
0.3	4.7779(4)	10.2831(8)	6.0161(5)	295.58(5)	2.7854
0.2	4.7698(2)	10.2531(4)	6.0030(3)	293.58(4)	2.7778
0.185	4.7687(3)	10.2491(6)	6.0023(4)	293.36(6)	2.7770
0.135	4.7655(1)	10.2351(5)	5.9970(2)	292.50(4)	2.7739
0.06	4.7590(1)	10.2145(4)	5.9880(1)	291.08(2)	2.7697
0.05	4.7580(2)	10.2115(4)	5.9865(2)	290.86(3)	2.7687
0.045	4.7584(1)	10.2099(3)	5.9863(2)	290.83(3)	2.7680
0.04	4.7578(1)	10.2085(4)	5.9857(2)	290.72(3)	2.7683
0.03	4.7571(3)	10.2053(6)	5.9831(3)	290.47(5)	2.7670
0.02	4.7563(1)	10.2026(5)	5.9842(3)	290.39(4)	2.7671
0.01	4.7555(1)	10.1999(4)	5.9816(2)	290.14(3)	2.7661
0.00	4.7540(2)	10.1971(8)	5.9806(4)	289.92(6)	2.7653

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen an. Für a_o , c_o , v_o und $d_{(130)}$ resultieren schwach nach oben gekrümmte Kurven, für b_o wird die bereits von G.W.Fisher und L.G.Medaris (1969) festgestellte Linearität bestätigt. Allerdings sind die hier erhaltenen Kurven gegenüber denjenigen zuvor genannter Autoren generell zu etwas höheren Werten hin verschoben und die Krümmungen schwächer ausgeprägt. Für $d_{(130)}$ sind die eigenen Ergebnisse in der Abb. 8 dargestellt.

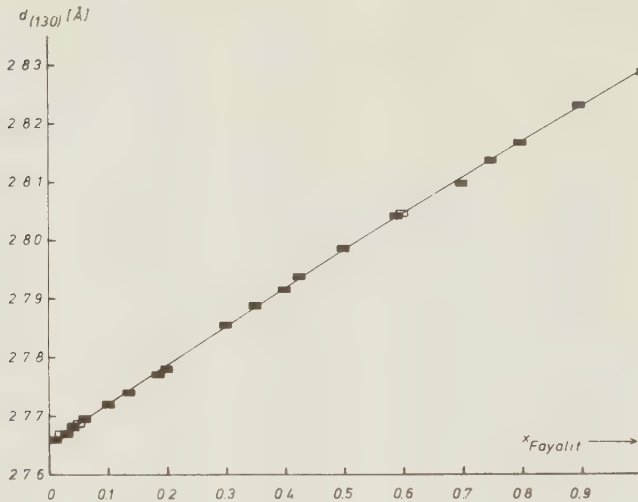


Abb. 8 : $d_{(130)}$ als Funktion des Fayalitgehalts in der synthetischen Mischkristallreihe Forsterit - Fayalit.

Die Ergebnisse in der Tab. 3 können in Form von Regressions -
gleichungen zusammengefaßt werden. Man erhält nachstehende
Beziehungen:

$$a_o(\text{in } \bar{A}) = 4.7543 + 0.0835 \cdot x_{\text{Fay}} - 0.0164 \cdot x_{\text{Fay}}^2 \quad (6)$$

$$b_o(\text{in } \bar{A}) = 10.1975 + 0.2809 \cdot x_{\text{Fay}} \quad (7)$$

$$c_o(\text{in } \bar{A}) = 5.9808 + 0.1191 \cdot x_{\text{Fay}} - 0.0119 \cdot x_{\text{Fay}}^2 \quad (8)$$

$$v_o(\text{in } \bar{A}^3) = 289.94 + 19.03 \cdot x_{\text{Fay}} - 1.43 \cdot x_{\text{Fay}}^2 \quad (9)$$

$$d_{(130)}(\text{in } \bar{A}) = 2.7653 + 0.0677 \cdot x_{\text{Fay}} - 0.0045 \cdot x_{\text{Fay}}^2 \quad (10)$$

Durch Umformung der letzten Gleichung ergibt sich für die
Bestimmung der Olivinzusammensetzung aus den $d_{(130)}$ - Wer -
ten folgende Formel:

$$x_{\text{Fay}} = 7.522 - 14.9071 \cdot (3.0199 - d_{(130)})^{1/2}. \quad (11)$$

Mit diesem Ansatz läßt sich aus den röntgenographisch er -
mittelten $d_{(130)}$ - Werten die Zusammensetzung synthetischer
Olivine auf ± 2 Mol - % Fayalit genau berechnen, sofern der
Reflex mit hinreichender Präzision vermessen wird.

Die Zuverlässigkeit der bestimmten Olivinzusammensetzung
wurde dann als befriedigend betrachtet, wenn die aus den
Gleichungen 6 bis 10 erhaltenen Werte maximal um ± 0.02 im
Molenbruch x_{Fayalit} schwankten. In den meisten Fällen konn -
ten Abweichungen von ± 0.01 erhalten werden.

Im übrigen sei hinsichtlich der Gitterkonstantenbestimmung
von synthetischen Olivinen auf die Arbeit von R.G.Schwab
und D.Küstner (1977) verwiesen.

2. Die Gitterkonstanten von Fayaliten

Während in den Gitterkonstanten von synthetischen Forsteri - ten aus verschiedenen Literaturquellen (Yoder/Sahama (1957), Fisher/Medaris (1969), Schwab/Küstner (1977)) keine allzu großen Abweichungen vorzufinden sind, ist dies beim reinen Fayalit nicht mehr der Fall, wie aus der Tab. 2 ersichtlich ist.

Man muß zunächst annehmen, daß sich die jeweiligen Synthese - bedingungen auf die Gitterkonstanten der Fayalite nieder - geschlagen haben, da sich hier im Gegensatz zum reinen For - sterit auf Grund des möglichen Valenzwechsels des Eisens Ionen mit verschiedenen Radien (Fe^{2+} : 0.74 Å, Fe^{3+} : 0.64 Å) ins Gitter einbauen können.

Aus den elektrochemischen Messungen (siehe Abschnitt G II) und den vorausgegangenen Synthesen standen nun zahlreiche Fayalite zur Verfügung, die den unterschiedlichsten T - und p_{O_2} - Bedingungen ausgesetzt waren. Diese Proben wur - den mit einer Guinierkamera untersucht, um einen eventuel - len Einfluß der Bildungs - bzw. Equilibrierungstemperatur (siehe Yoder/Sahama (1957)) und des Sauerstoffpartialdrucks und damit des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnisses (siehe Schwab/Söhn - lein (1977)) auf die Fayalitgitterkonstanten erkennen zu können.

Die Ergebnisse aus der eigenen röntgenographischen Analyse sind in der Abb.9 und der Tab. 4 zusammengefaßt.

Die $d_{(130)}$ - Werte liegen einheitlich zwischen 2.8276 und 2.8290, unabhängig davon, ob der Fayalit im maximal oxidier -

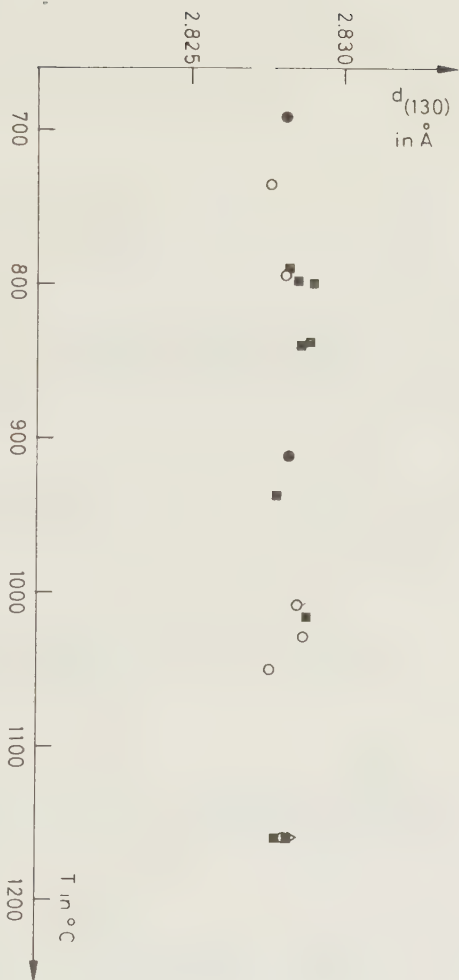


Abb. 9: $d_{(130)}$ - Werte von synthetischen Fayaliten unterschiedlichen Oxidationsgrades (siehe auch Tab. 4).

○ : oxidierende Atmosphäre
 ▲ : reduzierende Atmosphäre
 ■ : unter Fe/FeO synthetisiert
 ● : unter Ungleichgewichtsbedingungen (siehe Tab. 4) gestanden

Tab. 4: Gitterparameter von synthetischen Fayaliten in Abhängigkeit von P_{O_2} und der Synthese- bzw. Equilibrierungstemperatur (abgeschreckte Proben !).

Nr.	T in °C ± 10	- log P_{O_2} ± 0.2	a_o in Å	b_o in Å	c_o in Å	$d_{(130)}$ in Å	SiO_2	$a_o(Fe_3O_4)$ in Å
F 13	693	UGL	4.8186(4)	10.4783(12)	6.0886(5)	2.8281	v	8.3911(4)
F 4	736	17.28	4.8203(6)	10.4767(13)	6.0871(7)	2.8276	v	8.3924(6)
F 16	790	19.00	4.8210(1)	10.4770(4)	6.0880(3)	2.8282	--	--
F 5	794	17.50	4.8202(3)	10.4780(8)	6.0880(5)	2.8281	v	8.3893(12)
F 6	798	18.80	4.8203(4)	10.4788(8)	6.0899(3)	2.8285	--	--
F 2	800	18.80	4.8214(4)	10.4780(8)	6.0887(5)	2.8290	--	--
F 11	837	16.90	4.8208(2)	10.4789(4)	6.0899(3)	2.8289	--	--
F 14	840	18.30	4.8197(1)	10.4773(4)	6.0892(2)	2.8286	--	--
F 1	912	UGL	4.8206(2)	10.4768(5)	6.0871(3)	2.8282	v	8.3825(5)
F 7	937	15.60	4.8206(2)	10.4772(5)	6.0883(3)	2.8278	--	--
F 12	1008	10.80	4.8213(3)	10.4763(5)	6.0882(3)	2.8285	v	8.3906(5)
F 10	1016	14.15	4.8211(3)	10.4778(6)	6.0894(4)	2.8288	--	--
F 8	1029	10.60	4.8209(2)	10.4786(5)	6.0897(2)	2.8287	v	8.3942(4)
F 15	1050	10.16	4.8203(3)	10.4773(7)	6.0876(3)	2.8276	v	8.3935(1)
F 18 ⁺	1160	9.31	4.8210(3)	10.4764(9)	6.0865(6)	2.8281	v	v
F 3	1160	12.40	4.8200(2)	10.4776(5)	6.0886(3)	2.8278	--	--
F 9	1160	12.40	4.8210(2)	10.4785(4)	6.0891(3)	2.8282	--	--
F 17 ⁺	1160	13.00	4.8207(3)	10.4775(9)	6.0889(6)	2.8283	v	Fe

v : vorhanden +) Schwab/Söhnlein (1977)

UGL : Ungleichgewicht, wenn Risse im CSZ - Rohr waren und Referenzpuffer verbraucht war bzw. bei der Messung entfernt wurde. Dann rasches Absinken der EMK, da O_2 in den Probenraum gelangte.

ten Zustand (Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$) oder reduzierten Zustand (Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$) vorliegt.

Auch die anderen Gitterparameter schwanken nur innerhalb sehr kleiner Toleranzen, sodaß keine Korrelation zwischen Oxidationsgrad und Änderung der Gitterparameter erkennbar ist.

Diskussion

Ein Grund dafür könnte sein, daß das Ausmaß des Ersatzes von Fe^{2+} durch Fe^{3+} im Olivingitter sehr beschränkt ist und deshalb der Einfluß auf die Gitterkonstanten so gering ist, daß dieser mit der röntgenographischen Methode schwer erfaßbar ist.

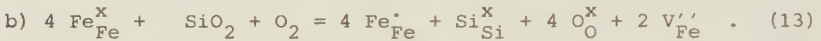
Denkbar wäre weiterhin ein Effekt, der der Kontraktion der von Fe^{3+} besetzten Sauerstoffoktaeder in der Fayalitstruktur entgegenwirkt. Es erscheint daher notwendig, das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen bezüglich der Oxidationsreaktionen des Fayalits eingehender zu diskutieren.

Es sind dabei zwei Oxidationsmechanismen zu unterscheiden:

1. der Bereich der sog. "intrinsic" Oxidation innerhalb des Fayalitstabilitätsfeldes (homogene Redoxreaktion) und
2. die Oxidation des Fayalits unter Ausscheidung einer Erzphase (heterogen Redoxreaktion).

Zu 1):

Ist ein Überschuß an Si vorhanden, entweder in Form von Si^{4+} auf Zwischengitterplätzen bzw. einer SiO_2 - reicheren Phase, so bilden sich bei der Oxidation von Fe^{2+} im Fayalitgitter keine energetisch ungünstigen Defekte. Vielmehr können folgende Fehlordnungsreaktionen (siehe D.M.Smyth und R.L. Stocker (1978)) ablaufen:



Letztere Reaktion wurde sowohl thermogravimetrisch als auch über Elektronenleitfähigkeitsmessungen von H.G.Sockel (1974) untersucht. Bei definierter SiO_2 - Aktivität ergab sich eine $p_{\text{O}_2}^{1/6}$ - Abhängigkeit von der Leerstellenkonzentration. Die Auswirkung beider Fehlordnungsreaktionen auf die Fayalit - gitterkonstanten ist jedoch dieselbe, wie sie unter 2) diskutiert wird.

Die "intrinsic" - Oxidation von reinem stöchiometrischen Fayalit in Abwesenheit von SiO_2 - Überschuß würde zur Bildung von energetisch sehr ungünstigen Fehlstellen wie $\text{V}_{\text{Si}}^{\text{'}}$ und $\text{O}_{\text{I}}^{\text{'}}$ führen, die ausgesprochen hohe Defektbildungsenergien von 200 bzw. 250 kcal/Mol (R.L.Stocker und D.M.Smyth (1978)) erforderlich machen und damit ebenso unwahrscheinlich sind wie die Reaktion



sodaß sie hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Gitterkonstanten nicht berücksichtigt werden müssen.

Eine weitere mögliche Reaktion (freundl. mündliche Mitteilung von R.G.Schwab (1979)) könnte gemäß

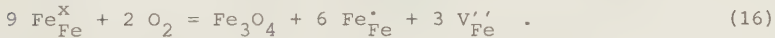


ablaufen. Fe^{3+} in tetraedrischer Umgebung ist z.B. in synthetischen Ca - Pyroxenen (S.S.Hafner und H.G.Huckenholz (1971)) nachgewiesen worden, für Olivine bislang aber noch nicht.

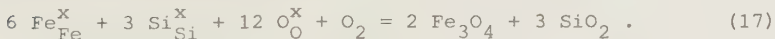
Nach den Untersuchungen von J.R.Clark et al. (1969) und A.Chatelain und R.A.Weeks (1974) ist Fe^{3+} im Olivin auf M(1) - Lagen verteilt, nach S.Zeira und S.S.Hafner (1974) jedoch statistisch auf M(1) - und M(2) - Positionen.

Somit wird die Oxidation von stöchiometrischen Fayalit in Abwesenheit von SiO_2 - Überschuß relativ schnell zur Ausscheidung einer Erzphase führen, wie es anschließend besprochen wird.

Zu 2) Die Oxidation von stöchiometrischem Fayalit zu Magnetit. Diese Oxidationsreaktion läßt sich folgendermaßen beschreiben:



Erst wenn die Fehlstellenkonzentration und damit die innere Energie des Fayalits ein Maximum erreicht hat, also ein Fe^{3+} - gesättigter Fayalit vorliegt, kommt es bei weiterer Oxidation zur gleichzeitigen Separation von Fe_3O_4 und SiO_2 ohne neue Fehlstellenbildung gemäß



Bei der Reaktion (16) entsteht wie bei der "intrinsic" - Oxidation bei SiO_2 - Überschuß (Gleichung (13)) auf 2Fe^{3+} eine

Leerstelle im Kationenteilgitter, sodaß die Oktaederlücken in der annähernd hexagonal dichtesten Kugelpackung der O^{2-} - Ionen nicht mehr zur Hälfte besetzt sind. Um den Einfluß bei der Fehlordnungstypen wenigstens qualitativ abschätzen zu können, muß die Struktur des Fayalits eingehender betrachtet werden.

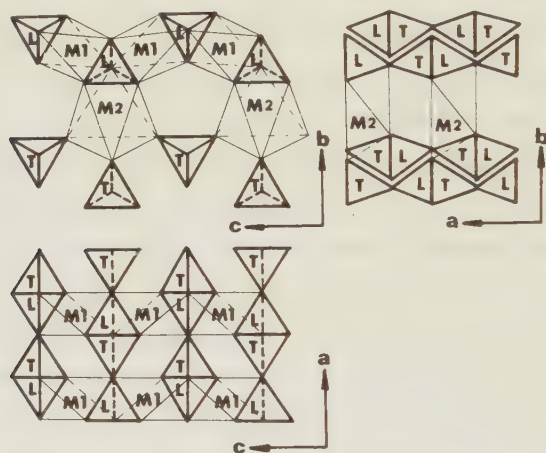
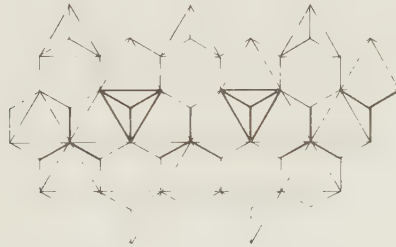


Abb. 10 : Schematisches Diagramm mit den Struktureinheiten im Fayalit (nach C.-M.Sung und R.G.Burns (1978)). Stark ausgezogen sind die Kanten von besetzten (T) Tetraedern oder geteilten Kanten zwischen besetzten Oktaedern, die ausschließlich auf leere (L) Tetraeder fallen. Dünn ausgezeichnet sind ungeteilte Kanten von (M) Oktaedern.

Parallel zu $[100]$ liegen Ketten von trigonalen Dipyramiden vor, gebildet aus relativ starren Tetraederkanten und geteilten Oktaederkanten, sodaß sich in dieser Richtung beim Einbau von Fe^{3+} kaum etwas an der Kristallgeometrie ändern wird.

a)



b)

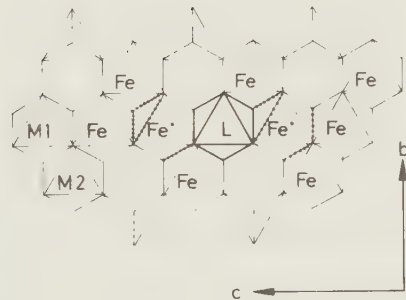


Abb. 11 : Schematische Zeichnung der (100) - Ebene von Fayalit.

Schichten mit dichtest gepackten Sauerstoffionen liegen parallel zur Zeichenebene.

Erläuterung zu Abb.11:

Fe : Fe^{2+} auf Oktaederplatz L : Oktaederleerstelle

Fe* : Fe^{3+} auf Oktaederplatz

zu Abb. 11 a:

Hier liegt der Fayalit stöchiometrisch vor, d.h. alle gezeichneten Oktaeder sind mit Fe^{2+} besetzt.

Stark ausgezeichnet sind die verkürzten Kanten, die von benachbarten, besetzten Oktaedern bzw. besetzten Tetraedern geteilt werden. Die Tetraeder, die stark ausgezeichnet sind und mit der Spitze in die Blattebene hineinzeigen, sind sog. (L) Leertetraeder, die von 3 Flächen besetzter Oktaeder begrenzt werden. Auf diesen Leertetraedern sitzen besetzte Tetraeder und bilden mit ersteren Ketten von trigonalen Dipyramiden.

zu Abb.11 b:

Hier wurden 3 Fe^{2+} durch 2 Fe^{3+} ersetzt; dabei ist eine neue Oktaederlücke in M(1) - Position gebildet worden.

Stark ausgezeichnet sind jetzt in diesem Fall die Kanten, die im Vergleich zu Abb. 11 a gestreckt werden können.

Gepunktete Gerade sind Kanten, die benachbarten, besetzten Oktaedern bzw. Tetraedern gemeinsam sind und sich eventuell noch etwas verkürzen müssen, um die durch Fe^{3+} - Ionen verstärkte Kation - Kation - Abstoßung zu vermindern.

Die (100) - Ebene ist wesentlich flexibler, da hier Kanten von Oktaedern, welche die Tetraederketten // zu [100] verknüpfen, nicht mit benachbarten Oktaedern geteilt werden müssen und somit gestreckt werden können, um die Kation - Kation - Abstoßung zu reduzieren.

In der Abb. 11 a und b sind die Verhältnisse für die (100) - Ebene dargestellt. In der Abb. 11 b liegt ein oxidiertes Fayalit vor. Da die M(1) - Oktaeder, die Ketten // zu [001] bilden, etwas kleiner sind als die M(2) - Oktaeder, kann vorausgesetzt werden, daß die Fe^{3+} - Ionen bevorzugt auf die M(1) - Lagen gehen, da sonst die Olivinstruktur noch weiter verzerrt werden würde. Die Kanten dieser von Fe^{3+} besetzten Oktaeder werden sich relativ zum unoxidierten Zustand des Fayalits weiter verkürzen, vor allem die gemeinsame Kante zwischen einem mit Fe^{2+} und Fe^{3+} besetzten Oktaeder.

Auf der anderen Seite entstehen aber zusätzlich leere M(1) - Oktaeder, deren Kanten sich strecken können, um die verstärkte Kontraktion der mit Fe^{3+} besetzten Polyeder zu kompensieren. Besonders die Leertetraeder, die ursprünglich von 3 Oktaederflächen besetzter M(1) - Oktaeder begrenzt und deshalb stark kontrahiert waren, können sich wieder expandieren, da ein benachbartes M(1) - Oktaeder eine Leerstelle wird.

Da das Ausmaß des Fe^{3+} - Einbaus in das Olivingitter beschränkt ist, nach T.J.Shankland (1966) auf etwa 0.5 Atomprozent, dürfen sich die Kontraktions - und Expansionseffekte soweit kompensieren, daß die Gitterparameter sich dabei kaum verändern und wenn, dann nur so geringfügig, daß sie von den Unsicher -

heiten der hier angewandten Guinierröntgenmethode bereits überdeckt werden.

Dieses aus kristallographischer Sicht verständliche Ergebnis wird durch die eigenen Gitterkonstantenestimmungen an Fayaliten gestützt. Aus den Angaben in der Tab. 4 ist kein einheitlicher Trend dahingehend erkennbar, daß Fayalite mit größerem Fe^{3+} - Gehalt, d.h. wenn sie bei höheren p_{O_2} equilibriert worden sind, generell die kleineren Gitterkonstanten besitzen. '

Dies trifft zwar für die Probenpaare F 17/F 18 und F 10/F 12 zu. Auf der anderen Seite weisen aber die Probenpaare F 11/F 14 und F 6/F 16 jeweils das umgekehrte Verhalten auf. F 14 und F 16 besitzen die deutlich kleineren Gitterkonstanten, obwohl sie bei niedrigeren p_{O_2} equilibriert wurden. Im Fall von F 6/F 16 liegen die Unterschiede bereits in derselben Größenordnung wie bei F 17/F 18, den Fayaliten an den Phasengrenzen. Werden die möglichen Schwankungen in den Gitterparametern bei identisch behandelten Proben (F 2/F 6 und F 3/F 9) mitberücksichtigt, dann lassen all diese Faktoren bei den eigenen Untersuchungen eine sichere Korrelation zwischen Gitterkonstanten und Fe^{3+} - Gehalt im Fayalit als unwahrscheinlich erscheinen.

Im Fall der Daten in der Tab. 2 kommt hinzu, daß diese mit unterschiedlich präzisen Röntgenverfahren erhalten wurden. Aufnahmegüte, Anzahl der ausgewerteten Reflexe und das Heranziehen ausgewählter Reflexgruppen zur Gitterkonstantenberechnung spielen dann eine nicht zu vernachlässigende Rolle.

Die extreme Abweichung der Werte von Wyderko/Mazanek (1968) beruht auf teilweise falscher Indizierung und sehr ungenauen d - Werten.

Bei Olivinen im Mischkristallbereich kommt hinzu, daß den je - weiligen physikalisch - chemischen Bedingungen der Synthese entsprechend der Ordnungsgrad der Mg^{2+} - Fe^{2+} - Verteilung auf M(1) - und M(2) - Positionen im Olivin - Gitter auch einen möglichen Einfluß auf die Gitterparameter ausüben kann.

Die Verteilung ist, wie die neulich erschienene Arbeit von G. Will und G. Nover (1979) gezeigt hat, vom Sauerstoffpartial - druck abhängig. Damit überlagern sich im Mischkristallbereich zwei Effekte derselben Größenordnung, nämlich eine Gitter - konstantenänderung auf Grund unterschiedlicher intrakristalli - ner Mg - Fe - Verteilung und eine eventuelle Änderung wegen verschiedenen Fe^{3+}/Fe^{2+} - Verhältnisses bei Olivinen ein und derselben Zusammensetzung.

Damit wird aber die Interpretation von Ergebnissen aus Gitter - konstantenbestimmungen hinsichtlich der letztgenannten Mög - lichkeit stark beeinträchtigt.

E Zur elektrochemischen Messung von Sauerstoffpartial -
drucken mit Festelektrolyten

1. Allgemeines:

Bis zur Einführung von Festelektrolytzellen durch K.Kiukkola und C.Wagner (1957) konnten freie Reaktionsenthalpien in Oxid - und Silikatsystemen sowie freie Bildungsenthalpien von Oxiden nur auf der Basis von thermodynamischen Grund -
größen, die fast ausschließlich kalorimetrisch ermittelt wur -
den, berechnet werden.

Wegen der oft ungenau bestimmbaren Lösungswärmen (z.B. bei der Flußsäurelösungskalorimetrie von Silikaten) und Molwärmen und den zumeist erforderlichen Extrapolationen zu hohen Tem -
peraturen hin ergaben sich bei den Berechnungen dann Werte, die mit großen Unsicherheiten ($\pm$ 3 bis 4 kcal und teilweise noch mehr) verbunden waren.

Insofern erbrachte die Verwendung von Festelektrolytzellen wesentliche Fortschritte in der Bestimmung thermodynamischer Daten. Mit dieser Methode können freie Reaktionsenthalpien direkt bei hohen Temperaturen ermittelt werden, indem z.B. unter wählenden Bedingungen der Gleichgewichtssauerstoffpar -
tialdruck über die EMK der Zelle bestimmt wird. Damit fallen Extrapolationen über große Temperaturintervalle hin weg und die Genauigkeit der Ergebnisse wird bedeutend erhöht.

Das ist der Grund dafür, daß für die technologisch wichtig -
sten Metall/Metalloxidsysteme wie Fe - O, Ni - O, Co - O, Mn - O und Cr - O umfangreiche thermodynamische Daten wie

Aktivitäten der einzelnen Komponenten in Mischkristallsystemen, ΔH_T^O -, ΔG_T^O - und ΔS_T^O - Werte aus EMK - Messungen vorliegen. Nachstehend werden einige Arbeiten, die sich mit diesem Themen - kreis eingehend befassen, genannt:

H.Schmalzried (1962), Y.Matsushita und K.Goto (1964) und (1967), C.B.Alcock und S.Zador (1967), G.C.Charette und S.N.Flengas (1968), J.S.Huebner und M.Sato (1970), R.D.Pehlke et al. (1975), R.Snethlage und H.Schröcke (1976).

2. Theoretische Grundlagen:

Eine elektrochemische Hochtemperaturzelle besteht aus zwei galvanischen Halbelementen, die voneinander durch einen an - ionisch spezifischen Festelektrolyten getrennt sind.

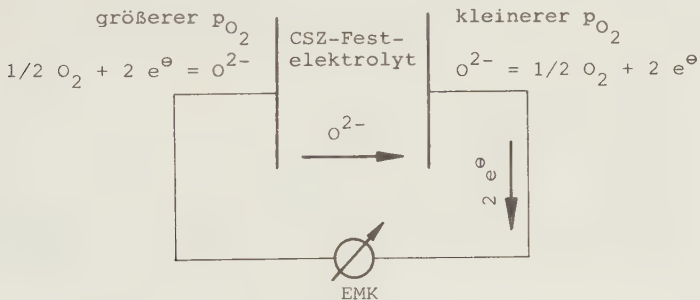


Abb. 12: Schematische Darstellung der Wirkungsweise einer elektrochemischen Hochtemperaturzelle.

Auf der Seite des höheren Sauerstoffpartialdrucks (positive Elektrode) läuft die Reaktion $\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- = O^{2-}$ ab, auf der Seite des niedrigeren Sauerstoffpartialdrucks (negative Elek -

trode) die entgegengesetzte Reaktion $O^{2-} = 1/2 O_2 + 2 e^{\ominus}$, begleitet von einem Sauerstoffionentransport durch den Fest - elektrolyten, der einen p_{O_2} - Ausgleich bewirkt, und einer Elektronenwanderung im äußeren Stromkreis (siehe Abb. 12).

Bei einer Sauerstoffkonzentrationszelle des Typs

$p_{O_2}(1)/Pt/CaO \cdot ZrO_2/Pt/p_{O_2}(2)$,

an deren Elektroden die Bruttoreaktion $O_2 + 4 e^{\ominus} = 2 O^{2-}$ ab - läuft, gilt für die elektromotorische Kraft

$$EMK = \frac{1}{4 \cdot F} \cdot \int_{\mu_{O_2}(1)}^{\mu_{O_2}(2)} t_{O^{2-}} \cdot d\mu_{O_2} \quad (18)$$

Hier sind $\mu_{O_2}(1)$ und $\mu_{O_2}(2)$ die chemischen Potentiale des Sauerstoffs beidseitig des Festelektrolyten und $t_{O^{2-}}$ ist die Überföhrungszahl der Sauerstoffionen.

$$\text{Mit } \mu_{O_2}(1) = \mu_{O_2}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln p_{O_2}(1) \quad (19 \text{ a})$$

$$\text{und } \mu_{O_2}(2) = \mu_{O_2}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln p_{O_2}(2) \quad (19 \text{ b})$$

gilt unter der Bedingung, daß die Überföhrungszahl der Sauer - stoffionen gleich 1 ist (reine Ionenleitung), die Nernstsche Beziehung:

$$EMK = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot (\ln p_{O_2}(2) - \ln p_{O_2}(1)) \quad (20)$$

Damit läßt sich bei Kenntnis eines Referenzsauerstoffpartial - drucks aus der Zellspannung der unbekannte p_{O_2} berechnen.

3. Eigenschaften des Festelektrolyten

Dank der gründlichen Erforschung der Leitfähigkeitseigenschaft -
ten von zahlreichen Festelektrolytmaterialien wie
 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ ^{a)b)c)d)}, $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ ^{a)d)}, $\text{CaO} \cdot \text{HfO}_2$ ^{b)}, $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ThO}_2$ ^{e)} und
 $\text{CaO} \cdot \text{ThO}_2$ ^{e)} in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung liegen
für einen weiten Temperatur - und Sauerstoffpartialdruckbereich
Festelektrolyte vor, die die Forderung nach dominierender Ionen -
leitung (> 99.9 %) bestens erfüllen.

Das in vorliegender Arbeit verwendete CSZ der Firma Degussa
besitzt auf Grund der statistisch verteilten Sauerstoffleer -
stellen in seiner CaF_2 - Struktur bei hohen Temperaturen eine
große Sauerstoffionenbeweglichkeit und wirkt daher als ein an -
ionischer Festelektrolyt (W.D.Kingery et al. (1959)).

Der Anteil der Ionenleitung ist in einem weiten Temperatur -
und p_{O_2} -Bereich größer als 99.9 % (K.Kitazawa und R.L.Coble
(1974)). Erst bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken
tritt Elektronenleitung auf. H.Schmalzried (1962) gibt für die
CSZ - Rohre der Firma Degussa als Grenze für beginnende Elek -
tronenleitung einen p_{O_2} von 10^{-30} atm bei 800 °C an. Defekt -
elektronenleitung ist bei Sauerstoffpartialdrücken bis zu ei -
ner Atmosphäre vernachlässigbar.

M.Sato (1971) faßt seine und weitere Untersuchungsergebnisse
von R.Baker und J.M.West (1966) folgendermaßen zusammen:

CSZ ist bei niedrigen Temperaturen selbst noch einige $\log p_{\text{O}_2}$ -
Einheiten unterhalb des Fe/FeO - Puffers zur Sauerstoffpartial -
druckmessung geeignet. Erst oberhalb von 1400 °C wird es zur
Bestimmung dieses Gleichgewichts ungeeignet.

T.H.Etsell und S.N.Flengas (1972) geben einen kritischen p_{O_2} von 10^{-24} atm bei $1000^\circ C$ an.

Da in vorliegender Arbeit mit dem Gleichgewicht $Fe_2SiO_4/SiO_2/Fe/O_2$ die untere p_{O_2} - Grenze mit $10^{-19.8}$ atm bei $800^\circ C$ vorgegeben war, stand der Verwendung von CSZ als Festelektrolytmaterial für die eigenen elektrochemischen Untersuchungen nichts im Wege.

- a) D.W.Strickler und W.G.Carlson (1964)
- b) H.A.Johansen und J.G.Cleary (1964)
- c) H.Schmalzried (1962)
- d) J.M.Dixon et al. (1963)
- e) B.C.Steele und C.B.Alcock (1965)

4. Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung (siehe Abb. 13) besteht im wesentlichen aus 3 Elementen, einem horizontal aufgebauten Silitrohr - oder Wicklungsofen, einem Thyristorregelgerät zur Steuerung der Ofentemperatur und der elektrochemischen Zelle mit angeschlossenen Meßgeräten zur Temperatur - und EMK - Registrierung.

Die elektrochemische Zelle befindet sich innerhalb eines gas - dichten Pythagorasrohrs, das beidseitig vakuumdicht verschlossen werden kann und zum Zwecke der Abschirmung über die gesamte Rohrlänge mit einer geerdeten Platinfolie umwickelt ist.

Als Festelektrolytsensoren wurden CaO - stabilisierte ZrO_2 - Rohre der Firma Degussa (15 Mol - % CaO) mit inneren Durchmessern von 5 bzw. 6 mm und äußeren Durchmessern von 8 bzw. 10 mm benutzt. Bei sämtlichen Experimenten war die Probe im Rohr - innern in einem Tiegel aus perforiertem Pt - Blech, der gleichzeitig als Elektrode fungierte, untergebracht. Als äußere Elektrode wurde ebenfalls perforiertes Pt - Blech verwendet. Die Zuleitungen aus Pt - Draht (0.35 mm $\varnothing$) werden mittels Zweilochkeramikstäbchen isoliert aus der Zelle herausgeführt.

Das Ende des Zirkonrohres ist vakuumdicht mit einem Plastik - T - Stück verbunden; aus der einen Öffnung wird die innere Elektrode durch einen Gummistopfen hindurch nach außen geführt, der andere Anschluß ermöglicht das Evakuieren bzw. Spülen des Probenraums mit nachgereinigtem Stickstoff, der im Bedarfsfall auch über einen externen Puffer geleitet werden konnte.

Die Spitze des Festelektrolyten mit der Probe (Probenlänge max. 1.5 cm) wird bis zur Mitte der heißesten Zone des Ofens einge -

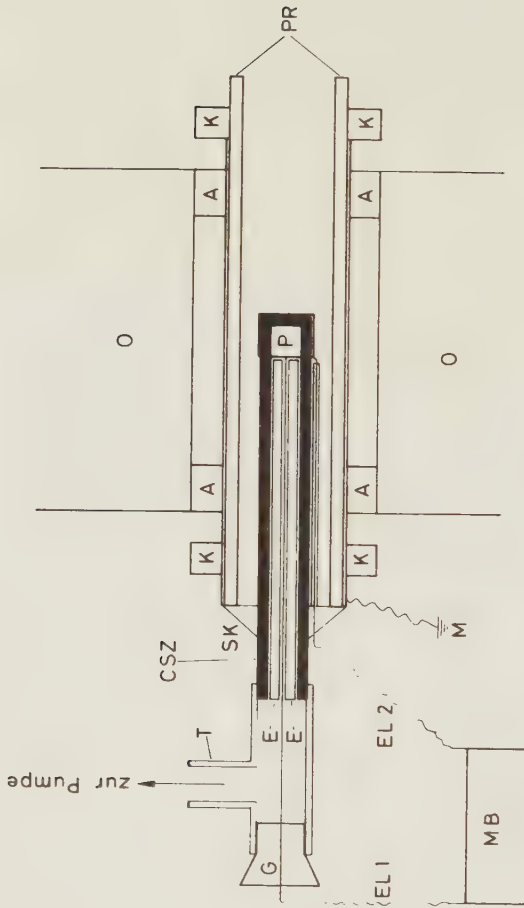


Abb. 13: Schematischer Aufbau der elektrochemischen Zelle.

A: Asbestwicklung	E: Erganauffüllmasse	EL 1: innere Elektrode	O: Ofen
K: Kühlring	T: Plastik - T - Stück	EL 2: äußere Elektrode	P: Probe
M: Abschirmung	PR: Pythagorasrohr	SK : Silikonkautschuk	MB: Meßbrücke
G: Gummistopfen	CSZ: Festelektrolyt		

führt. Der temperaturkonstante Bereich mit einer Toleranz von $\pm 3^{\circ}\text{C}$ beträgt bei den verwendeten Ofenmodellen 3 Zentimeter.

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem $\text{Pt/Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ - Thermo - element, das periodisch gegen die Schmelzpunkte folgender Substanzen geeicht wurde:

KCl (770°C), NaCl (800°C), Na_2SO_4 (884°C), K_2CrO_4 (964°C) und Au (1063°C).

Damit konnte sichergestellt werden, daß die Temperaturangaben auf $\pm 4^{\circ}\text{C}$ genau sind.

Die EMK - Messungen wurden stromlos mit einem Kompensations - meßplatz (Firma: Knick) durchgeführt, nachdem anfängliche Messungen mit einem Zweikanalschreiber (Eingangsimpedanz: 1 Meg Ohm) bei Temperaturen unter 1030°C zu geringe Zellspannungen ergaben. Mit der stromlosen Meßmethode ließen sich problemlos bis 700°C gut reproduzierbare Ergebnisse erzielen.

5. Experimentelles:

Nach dem exakten Einsetzen der elektrochemischen Zelle in den Ofen wurde dieser auf 400°C hochgeheizt. Anschließend erfolgte mehrmaliges Evakuieren des Probenraums und alternierend dazu Spülen mit nachgereinigtem Stickstoff, um das Adsorptionswasser aus der Probe (pulverisierte, unoxidierte Olivine) zu entfernen. Während des langsamen Hochheizens auf die Versuchstemperatur wurde wiederum mehrmals mit nachgereinigtem Stickstoff,

der über einen Ni/NiO - bzw. Fe/FeO - Puffer geleitet wurde, gespült, um eventuell vorhandene organische Restgase zu beseitigen.

Durch vorsichtiges Einlassen von Luftsauerstoff wurden die Proben anschließend etwas oxidiert, um die für das Gleichgewicht notwendigen weiteren Phasen Spinell und Cristobalit bzw. Pyroxen auszuscheiden.

Die Gleichgewichtseinstellung des Systems (Dauer bis zu 20 Tagen) wurde bei offenem Stromkreis abgewartet und dadurch kontrolliert, daß in verschiedenen Zeitintervallen die EMK kurzzeitig gemessen wurde, bis sich ein konstanter Wert (± 2 mV Abweichung über 2 Tage) eingependelt hatte. Nach der Registrierung der endgültigen Zellspannung wurden die Proben in H_2O abgeschreckt und generell röntgenographisch, teils auch noch optisch analysiert.

Um die Diffusion von molekularem Sauerstoff durch den Fest - elektrolyten während der Equilibrierung auf ein Minimum herabzusetzen - sie kann bei höheren Temperaturen ($> 1000^\circ C$) und großem p_{O_2} - Gradienten erheblich sein (G.Kostakis (1973)) - wurden auf der Gegenseite der Zelle mittels geeigneter Fest - körperpuffer wie Ni/NiO, Co/CoO und Fe_3O_4/Fe_2O_3 ebenfalls niedrige Sauerstoffpartialdrucke eingestellt.

Für die endgültige Messung des Gleichgewichtswertes wurde generell für die Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2 - und Olivin/Spinell/Pyroxen/ O_2 - Systeme Luft mit einem $p_{O_2} = 0.21$ atm als Referenzatmosphäre verwendet, um Fehlerquellen wie Temperaturgradient über Probe und Referenzpuffer sowie den Einfluß von

Restgasen wie H_2O und CO_2 (siehe D.D.Klemm und R.Snethlage (1975)) auszuschließen, wenn sich Probe und Referenzpuffer nicht auf derselben Temperatur befinden.

F Überprüfung der Zellfunktion

Wie in Abschnitt E 3 bereits abgehandelt wurde, wird an den Festelektrolyten die Forderung nach dominierender Ionenleitung gestellt. Dies bedeutet, daß in dem zu untersuchenden p_{O_2} - und T - Bereich keine Elektronenleitung auftritt und somit die gemessene Zellspannung der Differenz der chemischen Potentiale des Sauerstoffs beidseitig des Festelektrolyten proportional ist.

Die einwandfreie Wirkungsweise der elektrochemischen Zelle wurde mit Festkörperpuffern getestet. Damit wurden einmal thermodynamische Daten erhalten, die zum Teil auch für die Berechnungen im silikathaltigen Teil des Systems Mg - Fe - Si - O benutzt werden können, andererseits resultierten neue Daten für die Puffergleichgewichte. Diese sind zwar schon häufig vermessen und berechnet, ohne daß Übereinstimmung erzielt werden konnte, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht.

Da diese Pufferkurven auch als Grundgleichgewichte von Mischkristallsystemen (W.C.Hahn und A.Muan (1962), E.Aukrust und A.Muan (1963)) benötigt werden, ist ihre exakte und sichere Bestimmung ganz besonders wichtig. Aus Fehlern in der Größenordnung von 0.2 bis 0.3 log - Einheiten resultieren nämlich bereits so große Unsicherheiten bei der Berechnung der Aktivitäten der einzelnen Komponenten, daß zwar eventuell noch der Trend des thermodynamischen Verhaltens richtig interpretiert werden kann, die Abweichung vom Idealverhalten aber nicht mehr quantitativ angegeben werden kann.

Häufig werden diese Sauerstoffpuffer auch zur Einstellung der definierten Referenzatmosphären in den CSZ - Zellen benutzt, wo die Zuverlässigkeit der Meßergebnisse entscheidend davon abhängig ist.

Darüber hinaus sind die meisten dieser Referenzpuffer nur bei relativ hohen Temperaturen untersucht; Daten unterhalb 900 °C fehlen oder sind extrapoliert. Aus diesen Gründen erschien es notwendig, folgende Puffergleichgewichte im Rahmen dieser Arbeit erneut zu bestimmen:

Co/CoO/O_2 , Ni/NiO/O_2 , Fe/FeO/O_2 , $\text{FeO/Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{O}_2$.

1. Das Gleichgewicht Co/CoO/O₂

Dieser Puffer ist bestens geeignet, wenn eine zuverlässige Referenz mit Sauerstoffpartialdrücken, die zwischen denen des Ni/NiO/O_2 - und $\text{FeO/Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ - Gleichgewichts liegen, benötigt wird.

Als Ausgangsmaterial wurde Co_3O_4 (Johnson/Matthey specpure) verwendet, das mittels des Fe/FeO/O_2 - Puffers zu Kobalt reduziert wurde. Auf diese Weise wird eine poröse Probe erhalten, die auch bei hohen Temperaturen nach längeren Messungen nicht dichtsintert, sodaß eine schnelle, reproduzierbare EMK-Einstellung auch nach mehreren Meßzyklen gewährleistet ist. Die Ergebnisse sind in der Abb. 14 und Tab. 5 zusammengefaßt. Für den Sauerstoffpartialdruck ergibt sich folgende Temperaturabhängigkeit:

$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{24581}{T} + 7.58 \quad (\pm 0.03). \quad (997 - 1633 \text{ K}) \quad (21)$$

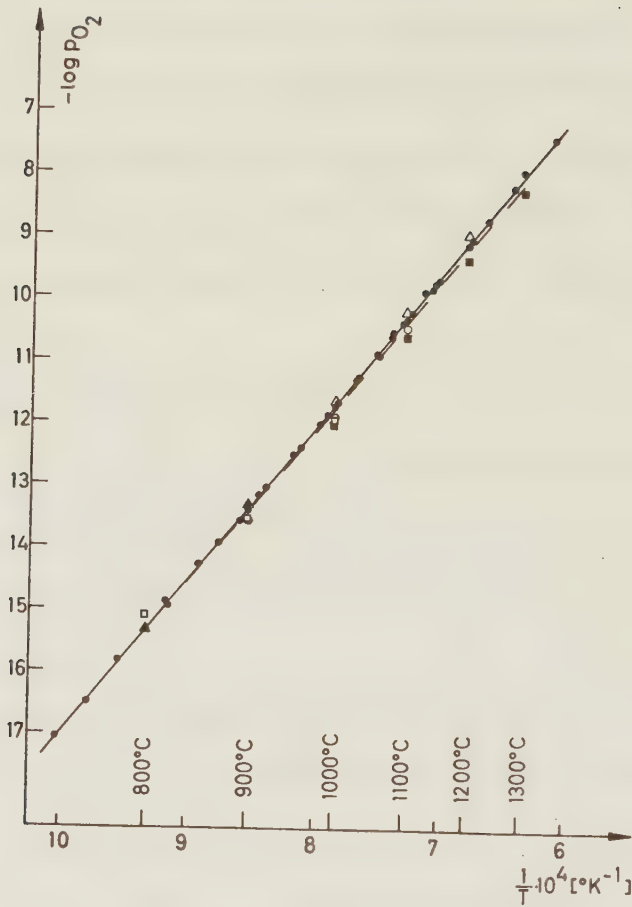


Abb. 14: Das Gleichgewicht $Co/CoO/O_2$.

- : Kiukkola/Wagner (1957)
- : Aukrust/Muan (1963)
- △: Tretjakow/Schmalzried (1965)
- : Patterson et al. (1967)
- : Róg et al. (1974)
- : Myers/Gunter (1978)
- : eigene Messung

Tab. 5: Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts $2 \text{ Co} + \text{O}_2 = 2 \text{ CoO}$ nach verschiedenen Autoren.

T in °C	800	900	1000	1100	1200	1300	Referenz
- log p_{O_2}	--	13.52	11.88	10.46	--	--	Kiukkola/Wagner (1957) EMK - Messung
--	--	--	12.04	10.61	9.37	8.29	Aukrust/Muan (1963) Gasmischung
15.27	13.33	11.70	10.31	9.14	--	--	Taylor/Schmalzried (1964) EMK - Messung
15.32	13.32	11.64	10.20	8.95	--	--	Tretjakow/Schmalzried (1965) EMK - Messung
15.10	13.52	11.98	--	--	--	--	Patterson et al. (1967) EMK - Messung
15.31	13.39	11.78	10.40	9.21	--	8.17	Rög et al. (1974) EMK - Messung
15.26	13.33	11.70	10.30	9.10	--	8.05	berechnet nach Werten von Robie et al. (1978)
15.42	13.43	11.75	10.32	9.08	--	8.00	Myers/Gunter (1979) EMK - Messung
15.33	13.37	11.73	10.32	9.11	--	8.04	eigene EMK - Messung

Überdurchschnittlich niedrige Werte stammen aus den Gasmi -
schungsexperimenten von Aukrust/Muan (1963). Nach Patterson
et al. (1967) ist die Steigung der $\log p_{O_2} - 1/T$ - Geraden
etwas flacher als die hier erhaltene. Gute Übereinstimmung
innerhalb von $\pm 0.1 \log$ - Einheiten liegt vor mit den neuen
EMK - Messungen von Myers/Gunter (1979), Taylor/Schmalzried
(1964) und den Berechnungen auf der Basis des Tabellenwerks
von R.Robie, B.Hemingway und J.R.Fisher (1978).

2. Das Gleichgewicht Ni/NiO/O₂

Dieser Puffer ist einer der gebräuchlichsten und wurde demge -
mäß auch häufig vermessen. Er ist wie der zuvor besprochene
Co/CoO/O₂ - Puffer als sichere Referenz einsetzbar und konta -
minierte wie dieser auch nur geringfügig die Referenzelektrode.
Die Literaturdaten liegen allerdings bis zu $0.3 \log$ - Einhei -
ten auseinander; ein Grund dafür ist wohl die Neigung des Nik -
kelpulvers, oberhalb von 1150 bis 1200 °C schnell zu sintern.
Daraus resultiert, daß sich nach längerem Verweilen bei darüber -
liegenden Temperaturen bei der darauffolgenden Abheizperiode
die Gleichgewichtsdrucke nur sehr langsam einstellen.
Das führt dazu, daß bei Referenzen mit stark abweichendem p_{O_2}
- z.B. Luft oder Fe/FeO/O₂ - die EMK zu niedrigen bzw. zu hohe -
ren Werten hin verschoben wird, da eindiffundierender mole -
kularer Sauerstoff wegen der verminderten Reaktionsgeschwindig -
keit nicht verbraucht bzw. nicht schnell genug nachgeliefert

wird.

Ausgangsmaterial für die eigenen EMK - Messungen war NiO (Johnson/Matthey specpure), das unter Fe/FeO reduziert und mit NiO - Pulver im Verhältnis 1:1 vermischt wurde.

Die eigenen EMK - Messungen sind konsistent mit der Kurve von J.S.Huebner und M.Sato (1970), die neuerdings auch von J.Myers und W.D.Gunter (1979) bestätigt wurde.

Die Ergebnisse der eigenen Messungen sind in der Abb. 15 und Tab. 6 den Werten anderer Autoren gegenübergestellt.

Für den Sauerstoffpartialdruck als f(T) ergibt sich folgende Regressionsgerade:

$$\log p_{O_2} = - \frac{25025}{T} + 9.46 \quad (\pm 0.02) \quad (1044 - 1477 \text{ K}) \quad (22)$$

Wie bedeutend die Reinheit des Ausgangsmaterials für korrekte Ergebnisse ist, hat sich besonders bei diesem Puffer gezeigt. Der ursprünglich als Referenzmaterial ausgewählte Thermonickel - draht der Firma Heraeus erwies sich wegen seiner stabilisierenden Beimengungen an Si, Al und Mn als nicht geeignet. Es resultierten zu Beginn der EMK - Messungen Spannungswerte, die teilweise Sauerstoffpartialdrücken kleiner als die des Gleichgewichts Fe/FeO/O₂ entsprachen. Erst wenn durch genügende Zugabe von Sauerstoff in den Probenraum der störende Einfluß der Beimengungen eliminiert war, stellten sich die Gleichgewichtsdrucke des Ni/NiO/O₂ - Puffers ein.

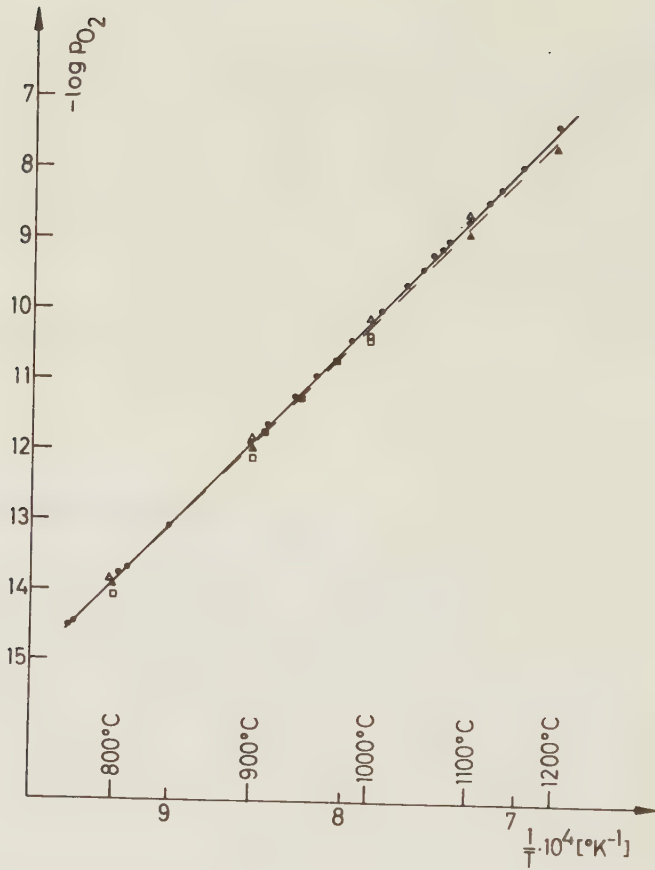


Abb. 15: Das Gleichgewicht $Ni/NiO/O_2$.

- : Eugster/Wones (1962)
- △ : Taylor/Schmalzried (1964)
- : Steele/Alcock (1965)
- ▲ : Schwab (1968)
- : Huebner/Sato (1970)
- : Klemm/Snethlage (1975)
- - - : Berglund (1976)
- : eigene Messung

Tab.6 : Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts $2 \text{ Ni} + \text{O}_2 = 2 \text{ NiO}$ nach verschiedenen Autoren.

T in °C	800	900	1000	1100	1200	1300	Referenz
- log P_{O_2}							
	13.94	11.98	10.35	8.95	--	--	Kiukkola/Wagner (1957) EMK - Messung
	14.08	12.12	10.47	--	--	--	Eugster/Wones (1962) berechnet
	13.85	11.85	10.16	8.69	7.42	--	Taylor/Schmalzried (1964) EMK - Messung
	--	--	10.40	--	--	--	Steele/Atcock (1965) EMK - Messung
	13.91	11.96	10.32	8.92	7.71	--	Tretjakow/Schmalzried (1965) EMK - Messung
	13.87	11.93	10.30	8.90	--	--	Charette/Flengas (1968) EMK - Messung
	13.93	11.99	10.35	8.96	7.75	6.69	Schwab (1968) berechnet
	13.91	11.95	10.29	--	--	--	Anttil/Marburton (1967) Gasmischung
	13.87	11.89	10.22	8.79	7.56	6.49	Huebner/Sato (1970) EMK - Messung
	13.94	11.99	10.35	--	--	--	Patterson et al. (1967) EMK - Messung
	13.88	11.92	10.28	8.88	7.66	6.60	Berglund (1976) EMK - Messung
	13.92	11.97	10.33	8.93	7.72	6.66	berechnet nach Werten von Robie et al. (1978)
	13.87	11.89	10.23	8.80	7.57	6.49	Myers/Günter (1979) EMK - Messung
	13.86	11.87	10.20	8.76	7.53	--	eigene EMK - Messung

3. Das Gleichgewicht Fe/FeO/O₂

Wie aus der Tab. 7 ersichtlich ist, schwanken die experimentell ermittelten Daten für diesen gängigen Puffer um 0.2 log - Einheiten. Das mag zu einem Teil wohl darin begründet sein, daß bereits die Sauerstoffpartialdrucke der für die Bestimmung des Fe/FeO/O₂ - Puffers verwendeten Referenzen (Ni/NiO/O₂, Co/CoO/O₂) unterschiedlich in den jeweiligen Arbeiten angesetzt wurden, zum anderen Teil jedoch ist gewiß auch die Kontamination der Pt - Elektrode durch Fe bei längeren Versuchszeiten und höheren Temperaturen dafür verantwortlich zu machen.

Ausgangsmaterial war Fe - Pulver (Merck p.a.), das innerhalb des CSZ - Rohrs durch Luftzugabe teilweise oxidiert wurde. Bei den eigenen Messungen machte sich oberhalb 1200 °C eine nicht mehr vernachlässigbare Sauerstoffdiffusion bemerkbar.

Die hier bestimmte Gleichgewichtskurve liegt durchschnittlich um 0.04 log - Einheiten über derjenigen von G.C.Charette und S.N.Flengas (1968).

Aus den in der Abb. 16 dargestellten Meßwerten ergibt sich für den Sauerstoffpartialdruck folgender Regressionsansatz:

$$\log p_{O_2} = - \frac{27403}{T} + 6.73 (\pm 0.02), \quad (1040 - 1463 \text{ K}) \quad (23)$$

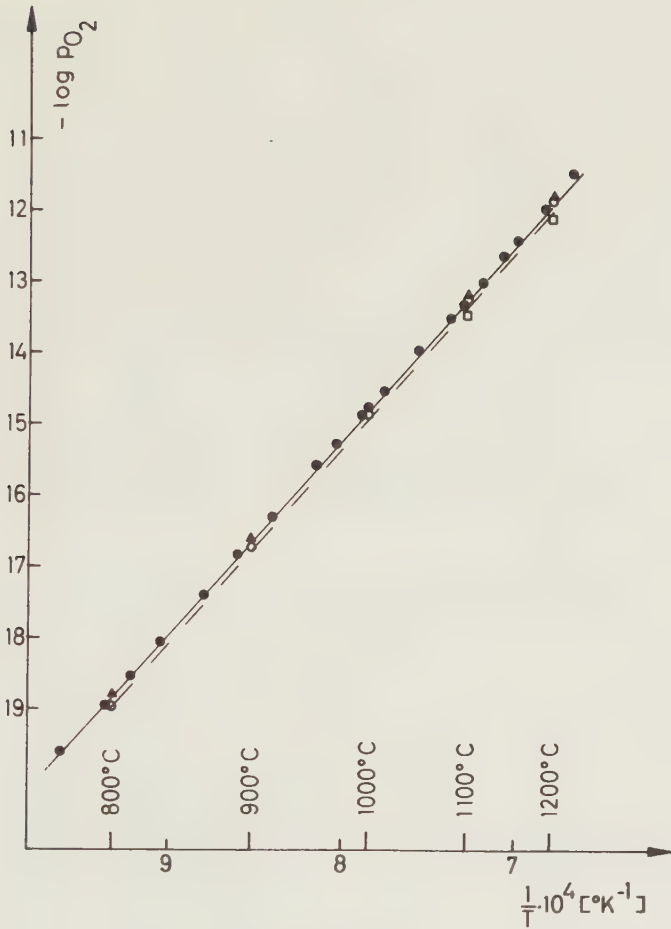


Abb. 16: Das Gleichgewicht Fe/FeO/O₂.

- : Hahn/Muan (1962)
- : Myers/Gunter (1979)
- ▲: Schwab (1968)
- : eigene Messung
- : Rizzo/Smith (1968)
- - -: berechnet mit Werten nach Robie et al. (1978)

Tab. 7: Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts $2 \text{ Fe} + \text{O}_2 = 2 \text{ FeO}$ nach verschiedenen Autoren.

T in °C	800	900	1000	1100	1200	1300	Referenz
- log p_{O_2}	--	--	--	13.30	11.94	10.74	Darken/Gurry (1946) Gasmischung
	--	--	14.87	--	--	--	Blumenthal/Whitmore (1961) EMK - Messung
	--	--	--	13.45	12.09	10.91	Hahn/Muan (1962) Gasmischung
18.89	16.69	14.85	13.27	11.90	--	--	Taylor/Schmalzried (1964) EMK - Messung
--	--	14.90	--	--	--	--	Steele/Alcock (1965) EMK - Messung
18.79	16.60	14.76	13.18	11.82	--	--	Tretjakow/Schmalzried (1965) EMK - Messung
18.85	16.72	--	--	--	--	--	Matsushita/Goto (1966) EMK - Messung
--	--	14.88	--	--	--	--	Schwerdfeger/Muan (1966) Gasmischung
18.90	16.71	14.89	--	--	--	--	Patterson et al. (1967) EMK - Messung
18.86	16.68	14.84	13.26	11.90	--	--	Charette/Flengas (1968) EMK - Messung
18.79	16.59	14.74	13.16	11.79	10.59	--	Schwab (1968) berechnet
18.82	16.65	14.83	13.27	11.92	--	--	Rizzo/Smith (1968) EMK - Messung
--	16.57	14.79	13.26	11.95	10.80	--	Williams (1971) berechnet
18.98	16.79	14.94	13.36	11.99	10.80	--	berechnet mit Daten nach Robie et al. (1978).
18.94	16.72	14.84	13.24	11.85	10.64	--	Myers/Gunter (1979) EMK - Messung
18.81	16.63	14.79	13.23	11.87	--	--	eigene EMK - Messung

4. Das Gleichgewicht $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$

Diese Pufferkurve läßt wegen der sich ändernden Zusammensetzung und Aktivität des Wüstits eine größere Steigung erwarten als die übrigen Pufferkurven im System Fe - O; der Magnetit dagegen zeigt keine Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung (L.S. Darken und R.W.Gurry (1945)).

Die freien Reaktionsenthalpien lassen sich nur dann aus den experimentell ermittelten Sauerstoffpartialdrücken berechnen, wenn gemäß

$$\Delta G_T^0 = R \cdot T \cdot (\ln p_{\text{O}_2} + 6 \cdot \ln a_{\text{FeO}}) \quad (24)$$

die Wüstitaktivität berücksichtigt wird.

Für diesen Puffer liegen zwar in der Literatur die wenigsten Daten vor, die Übereinstimmung ist jedoch besser als bei den bereits abgehandelten Gleichgewichten.

Ausgangssubstanzen für die eigene EMK - Messung waren Fe - Pulver (Merck p.a.) und Fe_2O_3 (Johnson/Matthey specpure), die im erforderlichen Verhältnis gemischt wurden.

Die Ergebnisse sind in der Abb. 17 und Tab. 8 zusammengefaßt. Der Regressionsansatz für den Sauerstoffpartialdruck lautet:

$$\log p_{\text{O}_2} = - \frac{32928}{T} + 13.20 \quad (\pm 0.02) \quad . \quad (1084 - 1459 \text{ K}) \quad (25)$$

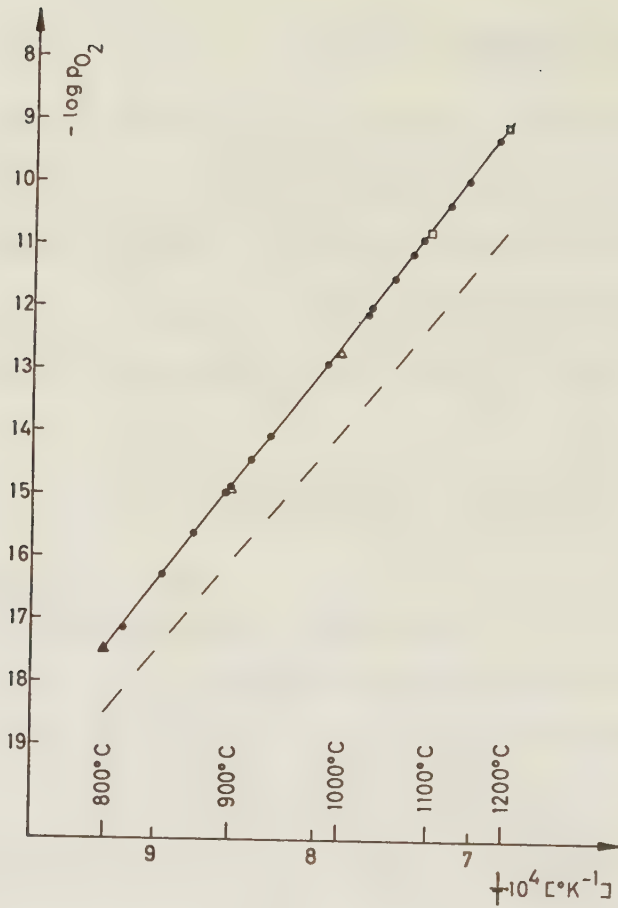


Abb. 17: Das Gleichgewicht $FeO/Fe_3O_4/O_2$.

- : Darken/Gurry (1945)
- : Schwab (1968) ideal berechnete Kurve
- △ : Charette/Flengas (1968)
- : Giddings/Gordon (1973)
- : Snethlage/Schröcke (1976)
- : eigene Messung

Tab. 8: Die Sauerstoffpartialdrücke des Gleichgewichts $6 \text{ FeO} + \text{O}_2 = 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4$ nach verschiedenen Autoren.

T in °C	800	900	1000	1100	1200	1300	Referenz
- log p_{O_2}	--	--	--	10.83	9.14	7.62	Darken/Gurry (1945) Gasmessungen
--	--	--	12.72	10.80	9.12	--	Schwerdtfeger/Muan (1966) Gasmessungen
18.51	16.08	14.04	12.30	10.80	9.48	--	Schwab (1968) ideal berechnete Kurve (unveröffentlichte Ergebnisse)
17.52	14.93	12.75	--	--	--	--	Charette/Fiengas (1968) EMK - Messung
17.50	14.90	12.69	10.78	9.11	7.65	--	Giddings/Gordon (1973) EMK - Messung
--	--	12.75	--	9.15	--	--	Snethlage/Schröcke (1976) EMK - Messung
17.48	14.87	12.66	10.78	--	--	--	eigene Messung

5. Das Gleichgewicht $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{O}_2$

Bei diesem Gleichgewicht liegt der Magnetit in maximal oxidiert Form im Gegensatz zur Phasengrenze $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ vor, d.h. er besitzt auf Grund eines Fe_2O_3 - Überschusses im Gitter Kationenleerstellen.

Das bedeutet, daß bei Sauerstoffpartialdruckmessungen unter definierten Bedingungen die Versuchsführung so gehandhabt werden muß, daß der Fe^{3+} - Überschuß unter allen Bedingungen gewahrt bleibt. Ansonsten sind keine reproduzierbaren Ergebnisse zu erwarten, da sich durch Fehlordnungsreaktionen des Magnetits Mischpotentialeffekte einstellen können.

Wie aus Tab. 9 ersichtlich ist, sind im Gegensatz zu den anderen Puffern die in der Literatur vorfindbaren Schwankungen extrem groß; bei niedrigen Temperaturen ($700 - 800^\circ\text{C}$) erreichen sie bis zu $0.9 \log$ - Einheiten.

Oberhalb 860°C ist eine gute Übereinstimmung mit der von J.L.Haas (1968) vorgeschlagenen Kurve vorhanden, die nahezu identisch ist mit der von R.G.Schwab (1968) berechneten.

Bei darunterliegenden Temperaturen jedoch weichen die Meßpunkte zu kleineren p_{O_2} - Werten hin ab. Eine Ursache dafür könnte sein, daß für die Messungen bei tiefen Temperaturen größtenteils $\text{Ni}/\text{NiO}/\text{O}_2$, vereinzelt auch $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$, als Equilibrierungspuffer verwendet wurde und die Reduktionsreaktion des Hämatits kinetisch behindert ist. Wegen des großen p_{O_2} - Unterschiedes in beiden Halbelementen der elektrochemischen Zelle findet während der Equilibrierung eine stetige O_2 - Diffusion aus dem Probenraum heraus statt, die zu einer p_{O_2} - Erniedrigung

gung führt. In diesem Fall wird der Magnetit über Fehlorderungsreaktionen unter Abbau seines Fe_2O_3 - Überschusses Sauerstoff an die Umgebung abgeben, um den Gleichgewichtsdruck des Magnetit/Hämatit - Puffers im System aufrechtzuerhalten. Dabei wird der Magnetit stöchiometrischer, er entfernt sich von dem maximal oxidierten Zustand, der thermodynamisch als Gleichgewichtsform des Magnetits in Koexistenz mit Hämatit definiert ist.

EMK - Messungen unter diesen Voraussetzungen ergeben dann immer p_{O_2} - Werte, die kleiner sind als die Gleichgewichtswerte des $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{O}_2$ - Puffers.

Somit müssen die eigenen Meßwerte unter 860°C als unzutreffend für diesen Puffer betrachtet werden. In jenen Fällen, wo der Referenzpuffer bereits vor der EMK - Messung aufgebraucht war, ergaben sich in diesem Temperaturbereich p_{O_2} - Werte, die wesentlich höher lagen als die von J.L.Haas (1968) berechneten und teilweise sogar der von F.J.Norton (1955) über Dampfdruckmessungen ermittelten Gleichgewichtskurve entsprachen.

Für Temperaturen größer als 860°C ergibt sich für diesen Puffer folgende Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks:

$$\log p_{\text{O}_2} = - \frac{24949}{T} + 14.25 \quad (\pm 0.04). \quad (1133 - 1373 \text{ K}) \quad (26)$$

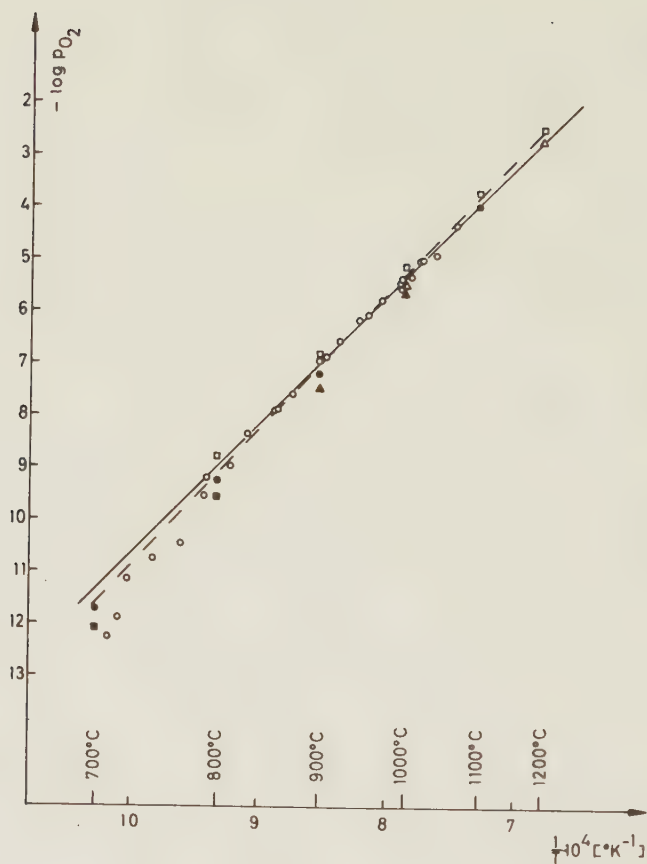


Abb. 18: Das Gleichgewicht $Fe_3O_4/Fe_2O_3/O_2$.

□: Norton (1955)

▲: Blumenthal/Whitmore (1961)

—: Schwab (1968)

●: Charette/Flengas (1968)

△: Snethlage/Schröcke (1976)

■: Chou/Williams (1977)

- - -: berechnet mit Daten von Robie et al. (1978)

○: eigene Messung

Tab. 9: Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts $4 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ nach verschiedene Autoren.

T in °C	700	800	900	1000	1100	1200	1300	Referenz
- log P_{O_2}	--	8.80	6.82	5.16	3.73	2.50	1.42	Norton (1955) Dampfdruckmessung
--	--	9.69	7.53	5.71	4.15	2.80	1.63	Schmahl (1941)
--	--	--	7.48	5.67	--	--	--	Blumenthal/Whitmore (1961) EMK - Messung
11.72	9.25	7.20	5.47	3.99	--	--	--	Charette/Fiengas (1968) EMK - Messung
11.35	9.00	7.05	5.40	4.00	2.78	1.72	--	Schwab (1968) berechnet
--	8.99	7.03	5.38	3.97	2.75	--	--	Haas (1968) Methode unbekannt
11.19	8.79	6.82	5.16	3.74	2.53	1.47	--	berechnet mit JANAF (1971) - Daten
--	--	--	5.50	--	2.73	--	--	Sneath/Schroöcke (1976) EMK - Messung
12.09	9.58	--	--	--	--	--	--	Chou/Williams (1977)
11.60	9.11	7.06	5.34	3.88	2.61	1.51	--	berechnet nach Daten von Robie et al. (1978)
--	--	7.02	5.35	3.92	--	--	--	eigene EMK - Messung

6. Diskussion der Ergebnisse

Als Ursache für die Abweichungen bei den jeweiligen Pufferkurven in Tab. 5 - 9 sind einmal die unterschiedlichen Meßmethoden (Equilibrierung mit Gasmischungen, EMK - Messungen, Dampfdruckmessungen) anzusehen; zum anderen spielt die Reinheit der verwendeten Substanzen eine wesentliche Rolle.

Zuverlässige Ergebnisse aus Gasequilibrierungsexperimenten sind in erster Linie von der Richtigkeit der thermodynamischen Daten der einzelnen Gaskomponenten abhängig. Darüber hinaus muß die thermische Dissoziation am Probenort auch dem theoretisch berechneten Wert der Gaszusammensetzung entsprechen. Auf die Problematik der Auswahl geeigneter Strömungsgeschwindigkeiten und der Strömungsrichtung der Gasmischungen haben bereits G.M.Biggar (1974) und J.S.Huebner (1975) hingewiesen.

Für die EMK - Messungen mit Festelektrolyten sind dagegen zuverlässige Werte der Referenzatmosphären erforderlich, da die zu untersuchenden Gleichgewichte zumeist gegen Metall/Metalloxid - Puffer wie Ni/NiO/O_2 , Fe/FeO/O_2 und Co/CoO/O_2 gemessen werden. Das bedeutet, daß über diese Puffer sichere Daten vorliegen müssen. Dem aktuellen Stand der Forschung nach zu urteilen ist dies für obige Puffer innerhalb von $\pm 0.05 \log$ - Einheiten der Fall.

Größere Temperaturgradienten über Probe und Referenz sind zu vermeiden, da der Einfluß von Restgasen wie CO_2 und H_2O auf der Seite der Referenzpuffer Ni/NiO/O_2 , Co/CoO/O_2 und Fe/FeO/O_2 dann nicht mehr vernachlässigbar ist (D.D.Klemm und Kostakis, D. (1976)).

Das Ausmaß der Elektrodenkontamination durch Übergangsmetalle bzw. deren Oxide bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und deren Auswirkung auf die Meßergebnisse ist schwer abzuschätzen; für eisenhaltige Proben sind die Verhältnisse im Vergleich zu Co - und Ni - haltigen Phasen weitaus ungünstiger (A.Muan (1976)), so daß es naheliegt, den Co/CoO/O_2 - und Ni/NiO/O_2 - Puffer als Referenz zu bevorzugen. Letzterer ist bereits mehrmals gegen Luft vermessen worden (Huebner/Sato (1970), Myers/Gunter (1979), eigene Messung) und zwar in so ausgezeichneter Übereinstimmung, daß diese Werte als sichere Referenz empfohlen werden können. Es ist allerdings zu empfehlen, ihn wegen seiner bereits oben angesprochenen Neigung zum Sintern bei längerdauernden Versuchen öfters zu erneuern.

Weiterhin ist es bei der Untersuchung von träg reagierenden Gleichgewichten bedeutend, gegen einen Puffer zu equilibrieren, dessen Sauerstoffpartialdruck in derselben Größenordnung liegt wie der zu untersuchende. Ansonsten können meßwertverfälschende Effekte auftreten, wie dies z.B. beim Magnetit/Hämatit - Puffer bei niedrigen Temperaturen der Fall ist.

Dieser Puffer wird aus der Sicht der Ergebnisse vorliegender Arbeit nicht als zuverlässige Referenz empfohlen, zumindest was den Einsatz bei Versuchstemperaturen unter 860°C betrifft.

G Redoxreaktionen von Olivinen

I. Bisherige Untersuchungen

Die Oxidation von natürlichem Olivin der annähernden Zusammensetzung $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = 0.1$ hat erstmals R.L.Stone (1939) auf optischem Wege verfolgt. Er beobachtete eine Veränderung der Farbe beim Einsetzen der Oxidation und anschließend eine Ausscheidung von Hämatit bzw. ab 1150°C von Magnetit.

M.Koltermann (1962) untersuchte den thermischen Zerfall natürlicher Olivine (11, 34 und 53 Mol - % Fe_2SiO_4) mit optischer, röntgenographischer, infrarotspektroskopischer und differentialthermoanalytischer Methode. Er stellte dabei fest, daß die Temperatur der beginnenden Oxidation mit zunehmendem Fayalitgehalt im Olivin abnimmt. Je nach Versuchstemperatur liegt die dabei freiwerdende Kieselsäure als amorphes Kieselglas bzw. als Cristobalit vor, der teilweise mit Forsterit zu Enstatit reagiert.

Im Gegensatz dazu hat R.L.Stone auch bei auf 1480°C erhitzten Olivinproben keine kristallisierte Kieselsäure feststellen können; nach W.Weiskirchner (1958) soll der Cristobalit über einen großen Temperaturbereich als feste Lösung im Olivinkorn verbleiben.

Dieser Sachverhalt wird gestützt durch die Arbeit von S.E.Hagerty und I.Baker (1967), die bei ihren Experimenten zwischen 600 und 1000°C bei Pulverproben (Korngröße < 0.01 mm) nur Forsterit und Fe_2O_3 bzw. bei Einkristallproben (Größe etwa 0.5 mm) ab 820°C auch metastabil Fe_3O_4 und Enstatit erhielten, aber

keine SiO_2 - Modifikation unter den Oxidationsprodukten nachweisen konnten. Die Ausgangszusammensetzung ihrer Olivine war $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = 0.20$.

B. Perdikatsis (1968) untersuchte die Oxidation von natürlichem Olivin (8.2 Mol - % Fayalit) bei hohen Temperaturen und unter definierten Sauerstoffpartialdrücken. Mit Einkristallaufnahmen bestimmte er die gesetzmäßigen Verwachsungen von Olivin und Magnetit. Seine Ergebnisse sind mit denen anderer Autoren in der Tab. 10 zusammengefaßt. Sowohl bei Einkristallen als auch fein pulverisierten Proben konnte er nur Hämatit und Magnetit als Oxidationsprodukte feststellen.

Die Versuche von P.E. Champness (1970) mit einem Fayalit und zwei Hortonoliten lieferten dagegen Ergebnisse, wonach unterhalb von 900°C neben hämatit- und magnetitähnlichen Ausscheidungen in der Olivinmatrix amorphes SiO_2 vorliegt, das oberhalb dieser Temperatur Cristobalitstruktur annimmt. Erst nach längeren Reaktionszeiten bildet das SiO_2 mit der forsteritischen Matrix Enstatit.

Nach Champness ist das Gitter der Oxidationsprodukte mehr oder weniger gut orientiert zum Gitter des Olivinwirtskristalls, wie die Abb. 19 zeigt.

Im Fall der Hämatitausscheidungen braucht dabei die annähernd hexagonal dichteste Kugelpackung der O^{2-} - Ionen im Olivin nicht umgeordnet zu werden, da dasselbe Arrangement in der (0001) - Ebene des Hämatits vorliegt.

Spinellausscheidungen innerhalb des Olivinmitters erfordern einen Übergang von der hexagonal dichtesten Kugelpackung im Olivin in eine kubisch dichteste im Spinell. Die Orientierung

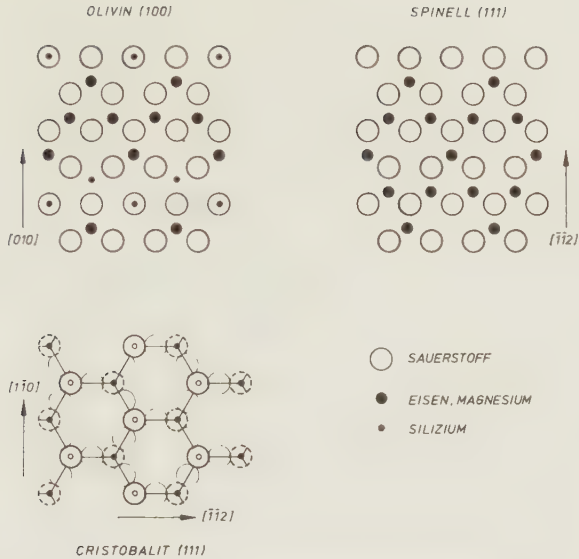


Abb. 19: Idealisiert gezeichnete Gitterorientierungen von Olivin und dessen Oxidationsprodukte (nach P.E.Champness (1970)).

ist nicht mehr so gut wie im Fall des Hämatits.

Am schlechtesten ist das Gitter der Cristobalitphase orientiert, die in stark gestörter Struktur vorliegt. Sowohl $[1\bar{1}0]$ als auch $[112]$ sind Richtungen im Cristobalit, die gittermäßig ähnlich sind zu Richtungen im Olivin.

Die Wachstumsrichtung der oxidativen Ausscheidungen wird jedoch vorherrschend von den keimbildenden Versetzungen im Oliviningit - ter bestimmt.

Tab. 10: Kristallographische Orientierung des Olivingitters zu den Kristallgittern seiner Oxidationsprodukte nach verschiedenen Autoren.

Olivin	α -Tridymit	Cristobalit	Hämatit	Magnetit	Enstatit	Referenz
[100] //	--	--	--	[111]	--	Perdikatsis (1968)
[010] //	--	--	--	[121]	--	
[001] //	--	--	--	[101]	--	
[100] //	--	[111] +) [110], ± [112]	[001] + [010] ± [210]	[111] ± [112] ± [110]	[100] [001], ± [011] [010], ± [013]	Champness (1970)
[010] //	--	--	--	--	--	
[001] //	--	--	--	--	--	
[100] //	[301] +)	--	[001]	[112]	[001]	Kohlstedt/Vander Sande (1975)
[010] //	[103]	--	[010]	[111]	[100]	
[001] //	[010]	--	± [210]	[110]	[010]	

+) reziproker Gittervektor

Bei einer Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse zuvor zitierter Arbeiten läßt sich sagen, daß bislang recht widersprüchliche Informationen über das Auftreten von SiO_2 - Modifikationen und der Metasilikatphase vorliegen.

Auffallend ist, daß bei der Oxidation von eisenarmen Olivinen (B.Perdikatsis: 8.2 Mol - % Fe_2SiO_4 , R.L.Stone: 10 Mol - % Fe_2SiO_4) außer forsteritischem Olivin keine weitere Silikatphase unter den Oxidationsprodukten vorzufinden ist. Erst in den Untersuchungen von M.Koltermann, S.E.Haggerty/I.Baker und P.E.Champness an eisenreicheren Olivinen (> 10 Mol - % Fe_2SiO_4) ist dies der Fall.

Weiterhin deutet die Koexistenz von Hämatit und Magnetit in vielen Experimenten darauf hin, daß sich noch keine Gleichgewichte eingestellt hatten. Wie B.Perdikatsis (1968) gezeigt hat, trifft dies zu, wenn bei großen Korngrößen und niedrigen Versuchstemperaturen die Versuchszeiten zu knapp bemessen werden. Da im allgemeinen im Korninnern ein geringerer Sauerstoffpartialdruck herrscht als in der Randzone, kommt es im Innern primär zur Magnetitausscheidung, während in den Oberflächenzonen das Fe^{2+} bereits zu Fe_2O_3 oxidiert ist, vorausgesetzt natürlich, daß der Hämatit unter den gegebenen Versuchsbedingungen stabil ist. Bei entsprechend langen Versuchszeiten liegt dann das gesamte ausgeschiedene Eisen als Hämatit vor.

Da auch im Fall von möglichen Gleichgewichtsexperimenten in zuvor zitierten Arbeiten die Gleichgewichtskonzentration des Eisens im oxidierten Olivin nicht analysiert wurde, konnten aus

diesen Untersuchungen keine thermodynamisch verwertbaren Stabilitätsbeziehungen für das System $\text{Mg} - \text{Fe} - \text{Si} - \text{O}$ abgeleitet werden, wie es in den Versuchen von D.H.Speidel und E.F.Osborn (1967) geschehen ist.

Diese Autoren bestimmten die Zusammensetzung von koexistierenden Phasen im System $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ als Funktion von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck, den sie über CO_2/H_2 - Gasmischungen einstellten.

Die kondensierten Phasen (eisenhaltiger Olivin, Spinell, Tridymit bzw. eisenhaltiger Pyroxen und Schmelze) befanden sich hierbei im Gleichgewicht mit der Gasphase.

Ein Teil ihrer Ergebnisse, Daten für das Gleichgewicht Olivin/Spinell/Tridymit/ O_2 bei Subsolidustemperaturen, ist in der Abb. 20 dargestellt.

Unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen zwischen den kondensierten Phasen und der Gasphase sind in vorliegender Arbeit die elektrochemischen Untersuchungen erfolgt. Jedoch wurden hierbei nicht die Gleichgewichtssauerstoffpartialdrucke dem System aufgezwungen und die Zusammensetzung der Phasen bestimmt, wie es bei bisherigen Experimenten der Fall war, vielmehr wurden Proben definierter Zusammensetzung vorgegeben und der sich einstellende p_{O_2} in der Zelle gemessen.

Damit konnte eine Reihe experimenteller Schwierigkeiten umgangen werden, wie sie z.B. bei extremen Gasmischungen auftreten (siehe Abschnitt F 6).

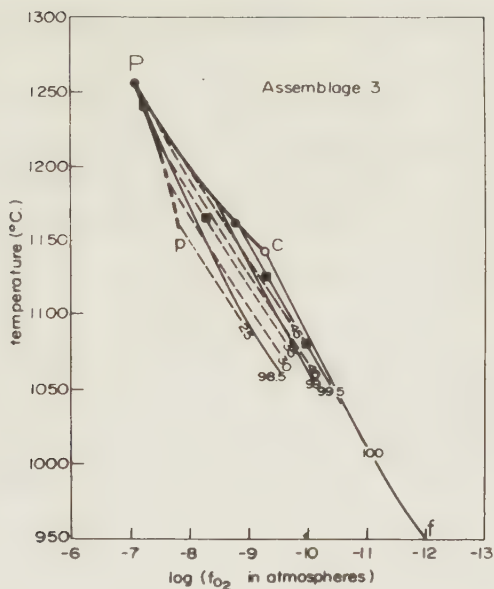
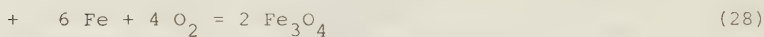


Abb. 20: Experimentelle Ergebnisse für das Gleichgewicht Oli - vin/Spinell/Tridymit/ O_2 im System $MgO - FeO - Fe_2O_3 - SiO_2$ aus Gasequilibrierungsexperimenten von Speidel/Osborn (1967).

Zahlen an den Kurven geben den Eisengehalt (in Gew. - % FeO) von Olivin (gestrichelt) und Spinell (durchgezogene Linien) an. Die Kurve c - f ist das univariante Gleichgewicht $Fe_2SiO_4/Fe_3O_4/SiO_2/O_2$, berechnet von Eugster/Wones (1962). Die Kurve P - p stellt das univariante Gleichgewicht Olivin/Pyroxen/Tridymit/Spinell/ O_2 bei Subsolidustemperaturen dar.

Zuerst wurden die Redoxreaktionen des Fayalits untersucht, da einerseits das Gleichgewicht Fayalit/Magnetit/SiO₂/O₂ für Berechnungen im Mischkristallbereich benötigt wird, andererseits das Gleichgewicht Fayalit/Fe/SiO₂/O₂ Aussagen über die Konsistenz der thermodynamischen Daten des Systems ermöglicht. Das Gleichgewicht Fe₂SiO₄/Fe₃O₄/SiO₂/O₂ ergibt sich nämlich durch Kombination der Bildungsreaktion des Magnetits mit dem Gleichgewicht Fe₂SiO₄/Fe/SiO₂/O₂:





II. Das Gleichgewicht Fe₂SiO₄/Fe/SiO₂/O₂

Ein gesicherter Verlauf dieser Gleichgewichtskurve ist von großer Bedeutung für die Ermittlung der Olivinaktivitäten im Mischkristallsystem Olivin/Fe/SiO₂/O₂ (R.H.Nafziger und A.Muan (1967), K.Kitayama und T.Katsura (1968)) und - wie unten erwähnt - zur Berechnung der oberen Stabilitätsgrenze des Fayalits. Dabei ist eine möglichst genaue Bestimmung der Sauerstoffpartialdrucke erforderlich. Experimentelle Fehler wirken sich bei der Berechnung der Olivinaktivitäten um den Faktor 3 stärker aus wie die selben Fehler an der oberen Phasengrenze des Fayalits. Ebenso geht bei der Berechnung des Gleichgewichts Fe₂SiO₄/Fe₃O₄/SiO₂/O₂ ein Fehler an der unteren Grenze mit demselben Faktor ein.

Der Fayalit wurde aus SiO_2 und Fe_2O_3 (beide Johnson/Matthey specpure) synthetisiert, SiO_2 zwei Tage bei 1450°C gegläht, und beides zusammen mit Fe - Pulver (Merck p.a.) homogen vermischt.

EMK - Messungen gegen Luft als Referenzatmosphäre ergaben bei diesem Puffer generell zu hohe Sauerstoffpartialdrucke. Nach Erreichen eines Spannungsmaximums fiel die EMK stetig ab auf Grund der Diffusion von molekularem O_2 in den Probenraum.

Der p_{O_2} bei diesem Maximum lag je nach Temperatur um 0.1 bis 0.2 log - Einheiten höher als bei den Messungen gegen Fe/FeO/O_2 als Referenz; da im letzteren Fall die Zellspannung über längere Zeiträume hinweg konstant blieb, wurde dieser Puffer als Bezugselektrode gewählt. Zur endgültigen Berechnung der Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe/SiO}_2/\text{O}_2$ wurde die Gleichung (23) für den Fe/FeO/O_2 - Puffer herangezogen.

Die Ergebnisse aus den EMK - Messungen sind in der Abb. 21 und Tab. 11 den Werten anderer Autoren gegenübergestellt. Die eigene Kurve ist nahezu identisch mit derjenigen von R.W.Taylor und H.Schmalzried (1964) und in guter Übereinstimmung mit der berechneten von H.P.Eugster und D.R.Wones (1962). Sie liegt durchschnittlich um 0.15 log - Einheiten unterhalb der von R.G.Schwab (1968) berechneten Gleichgewichtskurve und wird auch durch die EMK - Messungen von K.Kitayama und T.Katsura (1968) bestätigt; diese beiden Autoren equilibrierten Fayalite bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken und Temperaturen und stellten dabei fest, daß innerhalb der analytischen Fehlergrenzen von ± 0.4

Mol - % die Zusammensetzung der Fayalite konstant bleibt und bei Temperaturen um 1150 °C der Formel $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ entspricht.

Aus den eigenen EMK - Messungen ergeben sich für den Sauerstoffpartialdruck und die freie Reaktionsenthalpie des Gleichgewichts $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ als Funktion der Temperatur folgende Ansätze:

$$\log p_{\text{O}_2} = - \frac{29225}{T} + 7.42 \quad (\pm 0.02) \quad (1099 - 1414 \text{ K}) \quad (30)$$

$$\Delta G_T^{\text{O}} (\text{in cal}) = - 133749 + (33.96 \pm 0.091) \cdot T (\text{in K}) \quad (31)$$

Beim Vergleich der Sauerstoffpartialdrucke aus den EMK - Messungen dieser Arbeit mit den bislang in der Literatur benutzten Werten wird die Problematik deutlich:

So verwendete U.Nitsan (1974) für sein Rechenmodell die Daten von R.J.Williams (1971) für das Grundgleichgewicht $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$. Wie aus der Abb. 21 bzw. Tab. 11 ersichtlich ist, läßt sich damit aber nur bei einer einzigen Temperatur, nämlich 1200 °C, ein befriedigendes Ergebnis erzielen. Die Steigungen der Grundgleichgewichtskurve und der Isoaktivitätskurven im Mischkristallbereich Olivin/ $\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ verlaufen auf jeden Fall zu flach.

Ebenso können die Olivinaktivitäten, wie sie R.H.Nafziger und A.Muan (1967) bei ihren Equilibrierungsexperimenten mit CO_2/H_2 - Gasmischungen definierten, nicht vorbehaltlos akzeptiert werden, da teilweise die Sauerstoffpartialdrucke im Mischkristallbereich des Systems Olivin/ $\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ höher angegeben werden als

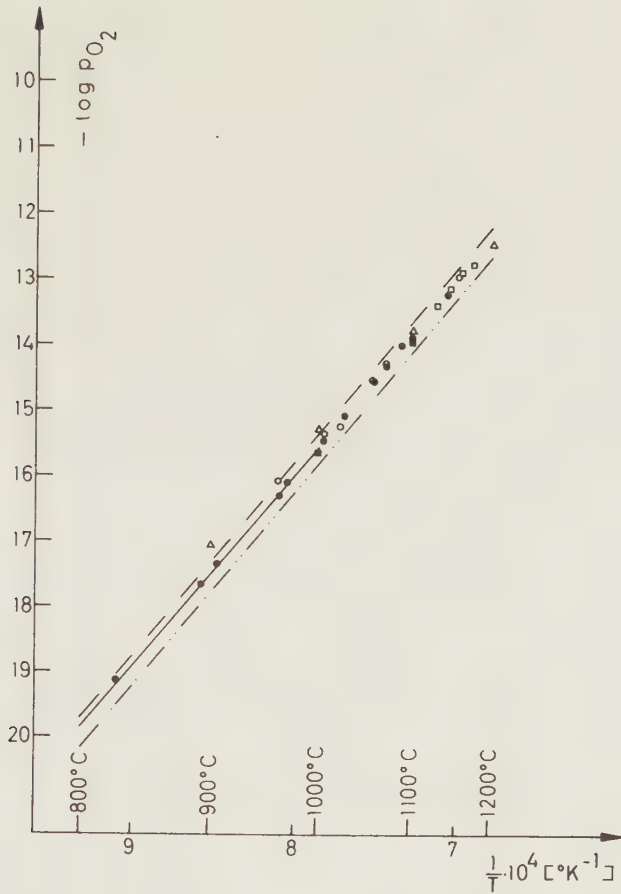


Abb. 21: Das Gleichgewicht $Fe_2SiO_4/Fe/SiO_2/O_2$.

- : Eugster/Wones (1962) — — : Schwab (1968)
■ : Schwerdtfeger/Muan (1966) △ : Williams (1971)
□ : Kitayama/Katsura (1968) ● : eigene Messung
○ : Schwab/Söhnlein (1977)
·· — ·· : berechnet nach Daten von Helgeson et al. (1978)

Tab. 11: Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts $2 \text{ Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$
nach verschiedenen Autoren.

T in °C	800	900	1000	1100	1200	Referenz
- log p_{O_2}	19.87	17.53	15.57	13.89 ⁺	12.43 ⁺	Eugster/Wones (1962) berechnet
	--	17.47	15.55	13.87	--	Taylor/Schmalzried (1964) EMK - Messung
	--	--	15.64	13.96	--	Schwerdtfeger/Muan (1966) Gasmischung
	19.72	17.36	15.37	13.67	12.20	Schwab (1968) berechnet
	--	17.07	15.29	13.78	12.46	Williams (1971) berechnet aus anderen Reaktionen
	--	--	--	13.81 ⁺	12.37 ⁺	Kitayama/Katsura (1968) EMK - Messung
	--	17.37 ⁺	15.45	13.81	12.39	Schwab/Söhnlein (1977) EMK - Messung
	19.89	17.53	15.53	13.83	12.36	berechnet nach Daten von Robie et al. (1978)
	20.18	17.82	15.82	14.12	12.65	berechnet nach Daten von Helgeson et al. (1978)
	19.81 ⁺	17.49	15.53	13.86	12.42 ⁺	eigene Messung

+) extrapolierte Werte

die hier bestimmte Grundgleichgewichtskurve. Vermutlich liegt ein systematischer Fehler in der Berechnung der Gaszusammensetzung vor.

In der Abb. 22 sind alleinig die Olivinaktivitäten dargestellt, die R.H.Nafziger und A.Muan (1967) und K.Kitayama und T.Katsura (1968) aus ihren Gasequilibrationsexperimenten im System Olivin/Fe/SiO₂/O₂ (vgl. auch Abb. 2) erhielten.

Die vorhandenen Fehlerbreiten lassen ein ideales Verhalten der Olivinmischkristallreihe im Bereich $1 > x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} \geq 0.68$ zumindest genauso gerechtfertigt erscheinen wie die von diesen Autoren postulierte positive Abweichung vom Raoultischen Gesetz.

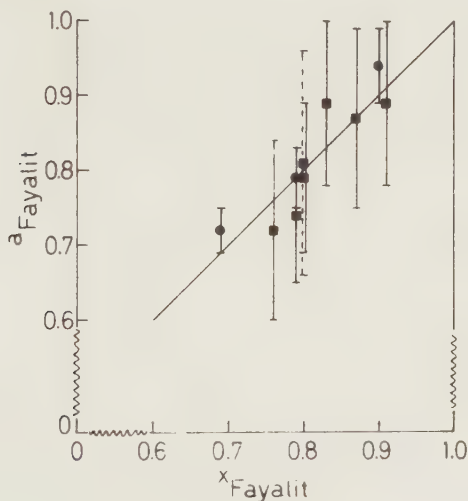


Abb. 22: Fayalitaktivität, abgeleitet aus dem Gleichgewicht Olivin/Fe/SiO₂/O₂ nach Kitayama/Katsura (1968) (●) und Nafziger/Muan (1967) (■).

Das läßt die Folgerung zu, daß diese Autoren erst auf Grund weiterer Meßwerte im System Olivin/Pyroxen/Fe/O₂ (siehe Abb. 2) eine positive Abweichung vom Idealverhalten für die Olivin - mischkristallreihe fordern konnten. Dies setzt allerdings eine sichere Bestimmung der Olivin - und Pyroxenzusammensetzung voraus; erstere ist gewährleistet, die letztere aber weniger gut, worauf auch bereits Nafziger/Muan (1967) selbst hingewiesen haben.

Weiterhin wird ein zutreffendes Aktivitätsmodell für die Pyroxene erforderlich, um im System Olivin/Pyroxen/Fe/O₂ die Olivinaktivitäten ableiten zu können.

Nachdem aber die Grundgleichgewichtskurve FeSiO₃/Fe/SiO₂/O₂ als Basis für die Pyroxenaktivitätsberechnungen direkten Messungen bei 1 atm nicht zugänglich ist, müssen deren thermodynamische Daten aus Meßwerten im Mischkristallbereich extrapoliert werden. Dies kann mit der sog. α - Funktionsmethode geschehen.

Für die Reaktion $\text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{FeSiO}_3$ (32)

gilt

$$\frac{\Delta G_T^O(32)}{2.303 \cdot R \cdot T} = 1/2 \log p_{\text{O}_2} - \log a_{\text{FeSiO}_3} \quad (33)$$

Wird $a_{\text{FeSiO}_3} = x_{\text{FeSiO}_3} \cdot f_{\text{FeSiO}_3}$ und

$\log f_{\text{FeSiO}_3} = \alpha \cdot (1 - x_{\text{FeSiO}_3})^2$ gesetzt, dann resultiert daraus

$$\log x_{\text{FeSiO}_3} - 1/2 \log p_{\text{O}_2} = -\alpha \cdot (1 - x_{\text{FeSiO}_3})^2 - \frac{\Delta G_T^O(32)}{2.303 \cdot R \cdot T} \quad (34)$$

Bei einer graphischen Auftragung von $\log x_{\text{FeSiO}_3} - 1/2 \log p_{\text{O}_2}$ gegen $(1 - x_{\text{FeSiO}_3})^2$ ergibt sich bei Extrapolation von $(1 - x_{\text{FeSiO}_3})$ gegen Null der $\log p_{\text{O}_2}$ der Grundreaktion (32). Die Steigung der Kurve gibt den Wert für $-\alpha$ an.

Während Nafziger/Muan (1967) mit dieser Methode für die Meta-silikatmischkristallreihe nahezu ideales Verhalten erhielten, der Wert für α ist fast Null, resultierte aus den Untersuchungen von Kitayama/Katsura (1968) eine deutliche Abweichung vom Raoultischen Gesetz, die sogar jene der Olivine teilweise übertrifft.

Aus diesem Grund müssen die in diesen beiden Arbeiten angegebenen Aktivitäten kritisch betrachtet werden, vor allem was das Ausmaß der Abweichungen betrifft.

III. Das Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$

1. Frühere Arbeiten und Berechnungen:

Die Sauerstoffpartialdrucke bzw. freie Reaktionsenthalpie dieses Grundgleichgewichts sind unbedingt für die Berechnungen im Mischkristallbereich, besonders für die Ableitung der Oli - vin - und Spinellaktivitäten, erforderlich.

Weiterhin läßt sich unabhängig davon, ob gesicherte thermodynamische Werte für Fayalit und die SiO_2 - Phase vorliegen oder nicht, durch Kombination mit dem Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ die freie Bildungsenthalpie des Magnetits berechnen, vorausgesetzt natürlich, daß sich der Fayalit an beiden Phasengrenzen thermodynamisch gleich behandeln läßt.

In der Literatur wurde bislang meist der umgekehrte Weg praktiziert, nämlich die Berechnung des oberen Fayalitgleichgewichts aus dem unteren und der freien Bildungsenthalpie des Magnetits. Da letztere bereits unterschiedlich tabelliert ist, resultieren auch verschieden berechnete Gleichgewichtskurven $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$.

Bei der Kombination der ΔG_T° - Werte des Gleichgewichts $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ nach R.W.Taylor und H.Schmalzried (1964) mit der freien Bildungsenthalpie des Magnetits nach R.A.Robie und D.R. Waldbaum (1968) bzw. den JANAF - Tabellen (1971) ergeben sich für den $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffer die in der Abb. 23 dargestellten Kurven A bzw. B.

Auch bei der Verwendung des kleineren $\Delta H_{f,298}^\circ$ - und des S_{298}° - Wertes von H.Rau (1972) verschiebt sich die berechnete Puffer -

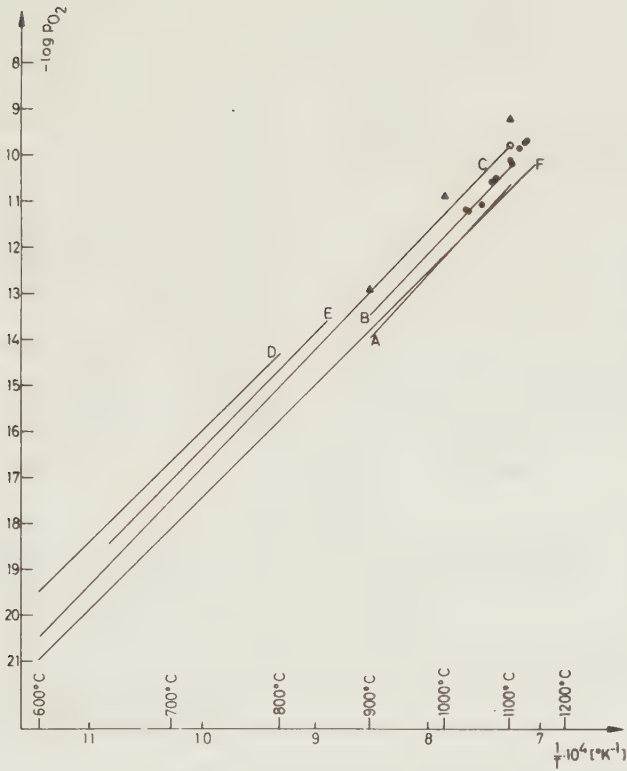


Abb. 23: Das Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ nach verschiedenen Berechnungen und experimentellen Untersuchungen.

- A : berechnet mit Magnetitdaten nach Robie/Waldbaum (1968)
- B : berechnet mit Magnetitdaten nach JANAF (1971)
- C : Wones/Gilbert (1969)
- D : Chou/Williams (1977)
- E : Hewitt (1978)
- F : Schwab (1968) berechnet
- ▲ : Cirilli (1946)
- : Schwerdtfeger/Muan (1966)
- : Schwab/Söhnlein (1977)

Tab. 12 : Thermodynamische Grunddaten für Magnetit nach verschiedenen Literaturquellen.

$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (cal/Mol)	S_{298}° (in Cl)	Referenz
266900	--	Kubaschewski et al. (1967)
267000	35.0	Schwab (1968)
267400 $\pm$ 500	36.03	Robie/Waldbaum (1968)
267900 $\pm$ 200	34.72	JANAF (1971)
266700	35.03	Rau (1972)
267250	34.83	Haas/Robie (1973)
266665 $\pm$ 500	34.93	Robie et al. (1978)

kurve nur geringfügig zu höheren Sauerstoffpartialdrucken hin und es läßt sich damit ebenfalls keine Übereinstimmung mit dem Großteil der experimentellen Daten erzielen.

Da die Unsicherheit in der unteren Gleichgewichtskurve mit dem Faktor 3, also maximal mit ± 400 cal (bei 1200 °C), eingeht, aber auch dadurch die Diskrepanz zwischen bisherigen Experimenten nicht geklärt werden kann, wurde die Gleichgewichtskurve an der oberen Stabilitätsgrenze des Fayalits nochmals elektrochemisch vermessen.

Die meisten experimentell erhaltenen thermodynamischen Daten für diesen Puffer liegen für das Temperaturintervall zwischen 600 und 850 °C vor und wurden aus Hydrothermalversuchen erhalten (D.R.Wones und M.C.Gilbert (1969): Kurve C; I.-M.Chou

und R.J.Williams (1977): Kurve D; D.A.Hewitt (1978): Kurve E in Abb.23).

Weiterhin stehen Meßwerte oberhalb von 900 °C von V.Cirilli (1946) (▲) und K.Schwerdtfeger und A.Muan (1966) (○) aus Gas - gleichgewichtsexperimenten sowie von R.G.Schwab und G.Söhnlein (1977) (●) aus EMK - Messungen zur Verfügung.

Letztere Autoren definierten eine Aktivität des dreiwertigen Eisens im Fayalit, also ein unstöchiometrisches Verhalten, womit sie den im Vergleich zur thermodynamisch ideal berechneten Kurve von R.G.Schwab (1968) (Kurve F) steileren Verlauf der experimentellen Gleichgewichtskurve erklärten. Ihre Meßwerte sind als volle Kreise (●) in Abb. 23 dargestellt.

Für die Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks geben sie folgende Gleichung an:

$$\log p_{O_2} = - \frac{25552}{T} + 8.13 - 6 \cdot \log a_{Fay} \quad (35)$$

Unter der Annahme, daß bei 950 °C $a_{Fay} = 1$ ist, berechneten sie nachstehende Aktivitäten:

T in °C	1000	1050	1100	1150	1200
a_{Fay}	0.95	0.92	0.89	0.86	0.84

Daselbe unstöchiometrische Verhalten des Fayalits hatte bereits H.G.Sockel (1974) bei seinen Leitfähigkeitsmessungen und thermogravimetrischen Untersuchungen festgestellt, indem er Fayalit im sog. "intrinsic" - Oxidationsbereich in Anwesenheit von Überschuß - SiO_2 oxidierte.

Mit den eigenen elektrochemischen Messungen sollte eine Kontrolle der p_{O_2} - Werte bei höheren Temperaturen erfolgen und eine Verbindung zu den Daten aus den Hydrothermalexperimenten bei tieferen Temperaturen geschaffen werden, wo die Schwankungsbreite der Werte im Durchschnitt (0.9 ± 0.2) log - Einheiten beträgt.

Der Temperaturbereich, in dem die eigenen Untersuchungen durchgeführt wurden, liegt zwischen 684 und 1158 °C. Es wurden sowohl reiner Fayalit, der innerhalb der Zelle oxidiert wurde, als auch Fayalit/Magnetit/SiO₂ - Gemische eingesetzt und sowohl bei der Aufheiz - als auch Abheizperiode die gleichen reproduzierbaren Werte erhalten.

2. Ergebnisse

Für das Gleichgewicht $Fe_2SiO_4/Fe_3O_4/SiO_2/O_2$ sind die Ergebnisse aus den eigenen EMK - Messungen in der Tab. 13 und Abb. 24 zusammengefaßt.

Wider allen Erwartens ergab sich für diese Gleichgewichtskurve keine einheitliche Steigung, wie sie in der Literatur allgemein angegeben wird.

Bei etwa 914 °C ist ein "Knick" in der $\log p_{O_2} - 1/T$ - Gerade deutlich erkennbar, oberhalb dieser Temperatur verläuft diese Pufferkurve nahezu parallel zu der des $Fe/FeO/O_2$ - bzw. $Fe_2SiO_4/Fe/SiO_2/O_2$ - Gleichgewichts und stimmt ausgezeichnet mit den nach höheren Temperaturen extrapolierten Werten aus den Experimenten von D.A.Hewitt (1978) überein.

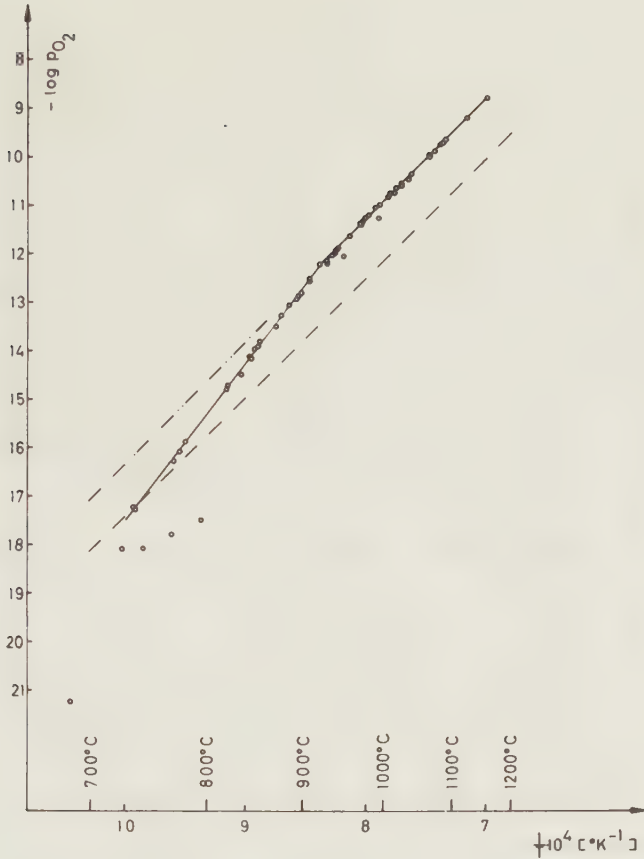


Abb. 24: Das Gleichgewicht $Fe_2SiO_4/Fe_3O_4/SiO_2/O_2$ nach eigenen EMK - Messungen. Zum Vergleich sind die Kurven von D.A.Hewitt (1978) (strichpunktiert) und R.G.Schwab (1968) (gestrichelt) mit eingezeichnet. Kreise stellen eigene Meßpunkte dar, die durchgezogenen Geraden geben die Regressionen (siehe Text) wieder.

Tab. 13: Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts $3 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{ SiO}_2$ nach verschiedenen Autoren.

T in °C	700	800	900	1000	1100	1200	Referenz
- log p_{O_2}	18.42	15.28	12.68	10.92	9.49	8.25 ⁺	eigene EMK - Messung
	--	--	12.98	--	--	--	Schenck et al. (1932) Gasmischung
	--	--	12.88	10.86	9.18	--	Cirilli (1946) Gasmischung
	--	--	--	--	9.76	--	Schwerdtfeger/Muan (1966) Gasmischung
	18.09	15.74	13.80	12.15	10.75	9.53	Schwab (1968) berechnet
	15.87	13.76	12.01	10.53	9.26	8.16	Shinno (1968) berechnet
	17.45	14.94	12.94	11.21	9.75	--	Wones/Gilbert (1969) hydrothermal
	18.05	15.65	13.70	12.20	10.65	--	berechnet mit Daten von Robie/Waldbaum (1968)
	17.65	11.11	13.20	11.40	10.10	--	wie vorherige Zeile, aber mit Daten für Magnetit nach JANAF (1966)
	16.62	14.34	--	--	--	--	Chou/Williams (1977) hydrothermal
	17.03	14.61	--	--	--	--	Hewitt (1978) hydrothermal
	--	--	--	11.78	10.15	8.72 ⁺	Schwab/Söhnlein (1977) EMK - Messungen
	--	--	13.94	12.12	10.60	--	basierend auf der EMK - Messung von Taylor/Schmalzried (1964) für das Gleichgewicht (27) und $\Delta G_{f,T}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ nach Robie/Waldbaum (1968)
	--	--	13.50	11.64	10.12	--	wie vorherige Zeile, nur mit $\Delta G_{f,T}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ nach JANAF (1966)

⁺) extrapolierte Werte

Unterhalb dieser Temperatur verläuft die Kurve annähernd parallel zur $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ - Kurve, die als einzige im System Fe - O wegen der Aktivität des Wüstits eine steilere Steigung aufweist als die restlichen Pufferkurven.

Es ergeben sich demgemäß für die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtssauerstoffpartialdrucks zwei Ansätze:

$$\text{Für } T > 914^\circ\text{C:} \quad \log p_{\text{O}_2} = - \frac{25035}{T} + 8.74 \quad (\pm 0.04) \quad (36)$$

(Bereich 1)

$$\text{Für } T < 914^\circ\text{C:} \quad \log p_{\text{O}_2} = - \frac{32766}{T} + 15.25 \quad (\pm 0.06) \quad (37)$$

(Bereich 2)

Die Temperatur von 914°C wurde aus dem Schnittpunkt beider Regressionsgeraden ermittelt.

Selbstverständlich könnte auch ein langsames Abbiegen bzw. eine schwach konvex gekrümmte Kurve für $T < 914^\circ\text{C}$ postuliert werden, besonders auf Grund der Meßwerte bei den niedrigsten Temperaturen. Hier sind jedoch die größten Fehler in der Temperaturangabe zu erwarten, weil der niedrigste Temperatureichpunkt bei 770°C (KCl) lag und die Eichkurve des Thermoelements nach unten hin extrapoliert werden mußte. Da aber diese Eichkurve auf 5 Punkten zwischen 770 und 1063°C basiert, ist der Fehler sicherlich nicht allzu groß, insbesondere deswegen, weil der extrapolierte Bereich nur 90°C beträgt.

Die steilere Gerade repräsentiert den Haupttrend der EMK - Messungen und beruht auf Meßwerten bis 736°C , wo zwei Messungen

aus zwei voneinander unabhängigen Versuchsreihen identische Werte ergaben.

Auf jeden Fall stellt die lineare Regression in diesem p_{O_2} - Bereich eine Vereinfachung der vorliegenden Verhältnisse dar.

Um nun abzusichern, daß die gemessenen Zellspannungen auch repräsentativ für das Gleichgewicht $Fe_2SiO_4/Fe_3O_4/SiO_2/O_2$ sind und keine Ungleichgewichtsbedingungen verkörpern, wurde die zeitliche Änderung der EMK in Abhängigkeit von einer Temperaturänderung untersucht.

Die Experimente wurden im Bereich 1 durchgeführt und mit einer Aufheizperiode begonnen.

In den Abb. 25 a und 25 b sind jeweils 3 Kurven eingezeichnet:

- a) die p_{O_2} - T - Kurve der momentanen Messung (Kurve 1)
- b) die p_{O_2} - T - Kurve, die auf der Basis der Regressionsgleichung (36) im Bereich 1 berechnet wurde und Meßwerten entspricht, die nach längeren Equilibrierungszeiten erhalten wurden (gepunktete Kurve) und
- c) die T - t - Kurve (Kurve 2).

Man erkennt, daß der Puffer sehr rasch bei einer Temperaturänderung versucht, seinen neuen Gleichgewichtsdruck einzustellen. Er bleibt jedoch geringfügig unterhalb seines berechneten p_{O_2} , was aber den thermischen Gradienten im Ofen und in der Probe zuzuschreiben ist, da im Bereich der größten Temperaturänderung auch die maximale Abweichung von 7 mV zwischen beiden p_{O_2} - T - Kurven liegt. Nach einer Stunde beträgt

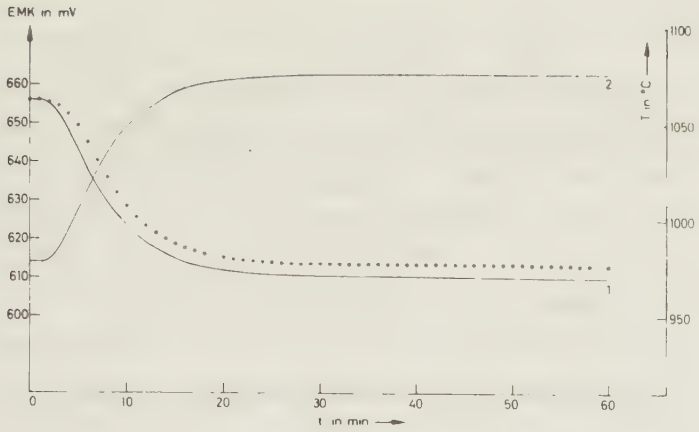


Abb. 25 a: Aufheizkurve des Gleichgewichts $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$.

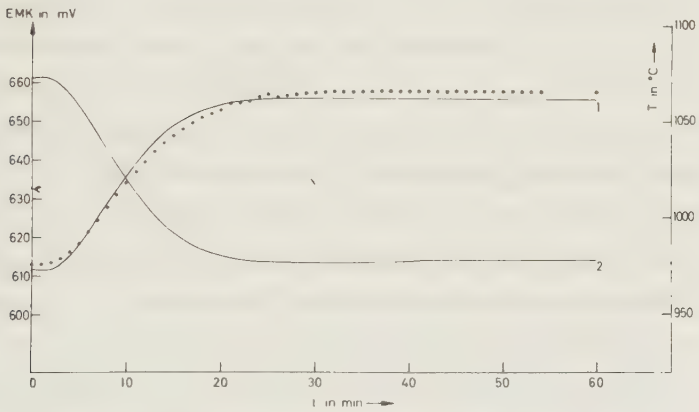


Abb. 25 b: Abheizkurve des Gleichgewichts $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$.

die "Überspannung" nur noch 3 mV und nach 3 Stunden Equilibrierungszeit gegen Co/CoO/O_2 hat sich bei konstantbleibender Temperatur auch wieder der p_{O_2} eingestellt, der bei längerer Equilibrierungsdauer in vorangegangenen Versuchen vorlag.

Eine analoge Entwicklung zeigt sich bei der Abheizperiode in der Abb. 25 b. Der Unterschied zwischen sich augenblicklich einstellendem p_{O_2} und dem berechneten ist in diesem Fall mit maximal 3 mV etwas geringer als in der Aufheizperiode; dies ist aber zum größten Teil auch auf die langsamere Temperaturänderung zurückzuführen, wobei die Temperaturregistrierung sicherer war.

Als Ergebnis kann somit festgehalten werden, daß zumindest oberhalb von 970°C die Reaktionsfreudigkeit des $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffers groß ist und er bei Temperaturänderungen spontan seinen neuen Gleichgewichtsdruck mit nur geringfügigen Abweichungen einstellt, gleich ob mit der Reaktion eine Sauerstoffabgabe oder -aufnahme verbunden ist.

Das bedeutet, daß in diesem Temperaturbereich innerhalb kurzer Zeit reproduzierbare Gleichgewichtsspannungen gemessen werden können, solange reaktionsfähige, also unoxidierte Oberflächen des polykristallinen Materials vorhanden sind.

Diese Spontaneität wird selbstverständlich in dem Fall nicht mehr vorhanden sein, wenn die Oxidation des Fayalits soweit fortgeschritten ist, daß er fast aufgebraucht und von einer dickeren Magnetit- und SiO_2 -Schicht umgeben ist. Dann wird der Reaktionsmechanismus kinetisch behindert sein, so daß der Einfluß des Restsauerstoffpartialdrucks im CSZ-Rohr verstärkt

wirksam werden kann.

Ebenso spielt die Korngröße eine wesentliche Rolle, da die Diffusionswege länger bzw. kürzer und die reagierenden Oberflächen kleiner bzw. größer werden.

3. Diskussion

Es war zunächst zu klären, ob das Abknicken der Pufferkurve ein reeller oder nur ein apparativ bedingter Effekt war.

Gegen letzteres spricht, daß sowohl beim $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - als auch beim $\text{Ni}/\text{NiO}/\text{O}_2$ - und $\text{Co}/\text{CoO}/\text{O}_2$ - Puffer dieser Effekt mit fallender Temperatur nicht auftrat. Die beiden letzteren Gleichgewichte wurden bis 774 bzw. 724 °C vermessen.

Die Sauerstoffpartialdrucke des $\text{Ni}/\text{NiO}/\text{O}_2$ - Puffers liegen dabei im Bereich 1 nur knapp oberhalb des Fayalitgleichgewichts. Weiterhin wurden in zwei Versuchsreihen die Sauerstoffpotentiale des Fayalitgleichgewichts gegen $\text{Co}/\text{CoO}/\text{O}_2$ als Referenzatmosphäre gemessen und es ergab sich, daß die Fayalitkurve die $\text{Co}/\text{CoO}/\text{O}_2$ - Kurve schneidet; da letztere keinen Knick aufweist, muß derjenige des $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Gleichgewichts reell sein und kann nicht auf apparative Effekte zurückgeführt werden.

Da bei den meisten Messungen $\text{Ni}/\text{NiO}/\text{O}_2$ und nur bei den niedrigsten Versuchstemperaturen auch $\text{Co}/\text{CoO}/\text{O}_2$ zum Equilibrieren verwendet wurde, war auf der Gegenseite der Zelle ein p_{O_2} , der immer etwas höher lag als der Gleichgewichtsdruck des Fayalit -

puffers; dadurch wurde verhindert, daß bei den langen Equilibrierungszeiten bei tiefen Temperaturen eine langsame, aber stetige O_2 - Diffusion aus dem Probenraum heraus stattfand, die zu einer Reduktion des Fayalit/Magnetit/ SiO_2 - Gemisches geführt hätte, wie es z.B. bei der Verwendung von $Fe/FeO/O_2$ als Referenz vorstellbar ist.

Auf Grund der Streuung der p_{O_2} - Werte bei niedrigen Temperaturen kann gefolgert werden, daß hier der $\log p_{O_2}$ als $f(1/T)$ sich nicht durch eine Gerade beschreiben läßt, wie es zuvor aus vereinfachenden Gründen geschehen ist. Dies ist zwischen 914 und 770 °C noch gerechtfertigt, da eine eventuell vorhandene, schwache Krümmung der Kurve durch die Streuung der Meßwerte überdeckt wird. Unterhalb dieser Temperatur schwanken jedoch die Werte so stark, daß man praktisch schon von einem "Phasenfeld" sprechen kann, da sich auch O_2 - Drucke einstellten, die auf der Gleichgewichtskurve des $FeO/Fe_3O_4/O_2$ - Puffers lagen.

Das bedeutet, daß hier nicht mehr die Pufferreaktion



den p_{O_2} definiert, sondern eventuell eine Fehlorderungsreaktion des Fayalits oder des Magnetits oder eine gekoppelte Reaktion.

In den Abb. 26 a und 26 b sind Meßzyklen aus zwei voneinander unabhängigen Versuchsreihen herausgegriffen. Der zeitliche Ablauf ist in der Tab. 14 erläutert.

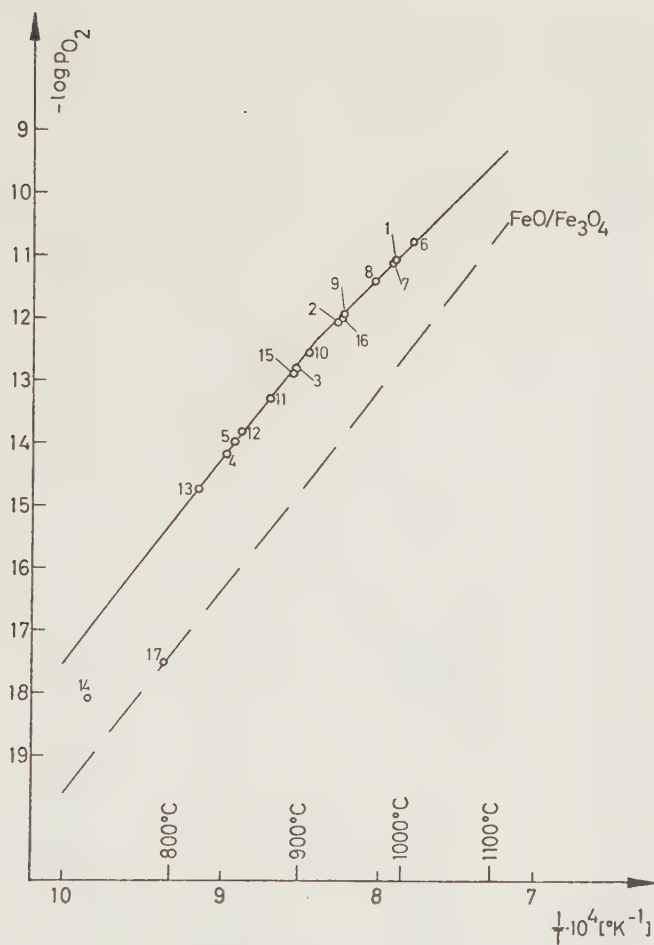


Abb. 26 a: Meßzyklus 1 des Gleichgewichts $Fe_2SiO_4/Fe_3O_4/SiO_2/O_2$.

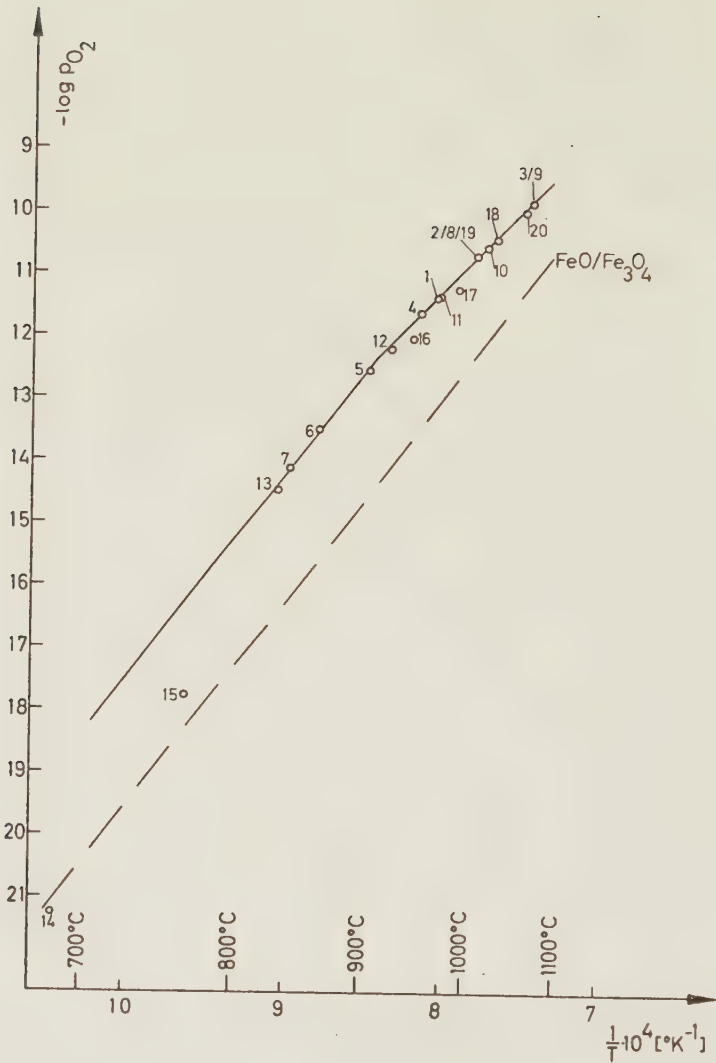


Abb. 26 b: Meßzyklus 2 des Gleichgewichts $Fe_2SiO_4/Fe_3O_4/SiO_2/O_2$.

Tab. 14: Zeitablauf des Meßzyklus 1 in Abb. 26 a

Meß - punkt	T in °C ± 4	- log p _{O₂}	Puffer für Equilibrirung	Dauer der Equilibrirung
1	989	11.03	Ni/NiO/O ₂	48 h
2	933	12.04	"	24 h
3	897	12.79	"	11 h
4	843	14.16	Co/CoO/O ₂	15 h
Erneuter Lufteinlaß in den Probenraum!				
5	847	13.96	Ni/NiO/O ₂	60 h
6	1008	10.74	"	13 h
7	988	11.07	"	15 h
8	969	11.37	"	9 h
9	939	11.90	"	20 h
10	907	12.52	"	11 h
11	875	13.26	"	25 h
12	852	13.80	"	20 h
13	820	14.73	"	68 h
14	742	18.03	"	50 h
15	894	12.86	"	50 h
16	937	11.98	"	9 h
17	794	17.50	"	408 h

Zeitablauf des Meßzyklus 2 in Abb. 26 b

1	972	11.40	Ni/NiO/O ₂	48 h
2	1012	10.72	Co/CoO/O ₂	48 h
3	1072	9.87	Ni/NiO/O ₂	24 h
4	955	11.63	"	25 h
5	908	12.56	Co/CoO/O ₂	24 h
6	864	13.50	Ni/NiO/O ₂	120 h
7	841	14.11	"	24 h
8	1014	10.72	"	24 h
9	1075	9.89	"	9 h
10	1024	10.59	"	15 h
11	975	11.38	"	9 h
12	928	12.21	"	16 h
13	833	14.48	"	48 h
14	684	21.25	Co/CoO/O ₂	160 h
15	767	17.76	"	90 h
16	948	12.03	Ni/NiO/O ₂	48 h
17	992	11.25	"	70 h
18	1034	10.45	"	120 h
19	1014	10.75	"	24 h
20	1065	10.02	"	24 h

Erläuterung zum Meßzyklus 1 in Abb. 26 a:

Ausgangsmaterial war ein Fayalit/Magnetit/SiO₂ - Gemisch.

Beginn der Messung im Bereich 1 (Pkte. 1 und 2). Temperatur - erniedrigung bis Pkt. 4, der bereits im Bereich 2 liegt. Hier wurde nochmals Luftsauerstoff in den Probenraum zugegeben.

Nach der Equilibrierung (60 h) stellt sich wieder ein p_{O₂} ein, der auf der steileren Fayalitgeraden liegt. Bei Rückführung in den Bereich 1 (Pkt. 6) stellt sich schnell der "normale" p_{O₂} ein. Danach langsame, kontinuierliche Temperaturerniedrigung über Pkt. 7 nach Pkt. 14, der knapp eine log - Einheit über dem Gleichgewicht FeO/Fe₃O₄/O₂ liegt. Hochheizen nach Pkt. 15 und 16 bringt reproduzierbare Werte im Bereich 1, danach Abheizen auf 794 °C (Pkt. 17) und 408 h Equilibrierung gegen Ni/NiO/O₂. Der resultierende p_{O₂} von 10^{-17.5} ist der Gleichgewichtsdruck des FeO/Fe₃O₄/O₂ - Puffers bei dieser Temperatur.

Nach der Abschreckung der Probe wurde diese röntgenographisch untersucht (Co - K_α - Strahlung). Die Auswertung des Röntgendiagramms ergab: Fayalit, Magnetit, Quarz.

Ein zusätzlicher schwacher, breiter Reflex war außerdem bei 49.35° 2 θ vorhanden, der keiner der 3 Phasen zugeordnet werden konnte. Der 100 % Reflex von FeO (ASTM 6 - 0617) liegt bei 49.10° 2 θ. Die beiden weiteren intensitätsstarken FeO - Reflexe (111) und (220) überschneiden sich mit Fayalitreflexen, sodaß die Existenz von FeO noch nicht als gesichert betrachtet werden kann, auch deswegen, weil der (200) - Reflex des FeO doch etwas verschoben ist im Vergleich zum Literaturwert.

Dies ist jedoch zum Teil auf die unsichere Bestimmung des Peakmaximums bei dem breiten Reflex zurückzuführen.

Eine analoge Entwicklung liegt im Meßzyklus 2 (Abb. 26 b) vor, nur ist hier ein Hystereseverhalten erkennbar beim Hochheizen von Pkt. 14 (684 °C) nach Pkt. 18, wo im Bereich 1 wieder der "normale" O₂ - Druck erreicht wird und sowohl beim darauffolgenden Auf - als auch beim Abheizen sich reproduzierbare Meßwerte einstellen.

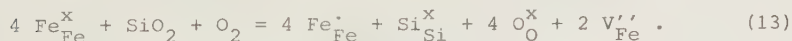
Eine Erklärung für dieses von der Norm abweichende Verhalten ist auf der Basis der bisher vorliegenden Messungen schwierig.

Es liegen zwei Phasen vor, die ihre Stöchiometrie über Fehlordnungsreaktionen ändern können. Der Magnetit liegt praktisch zwischen seinem maximal oxidierten (Fe₃O₄/Fe₂O₃/O₂) und reduzierten (FeO/Fe₃O₄/O₂) Zustand vor. Es kann aber berechtigterweise angenommen werden, daß er sich im Fall des Gleichgewichts Fe₂SiO₄/Fe₃O₄/SiO₂/O₂ mehr auf der reduzierten Seite befindet.

Bei ihm kann folgende Fehlordnungsreaktion ablaufen:



Die für den Fayalit im "intrinsic" - Oxidationsbereich in Gegenwart von Überschuß - SiO₂ zutreffende Reaktion ist



Bei einer Temperatursenkung müßte nun eine der beiden Phasen Sauerstoff aus der Umgebung aufbrauchen, um einen niedrigeren p_{O_2} im System einstellen zu können. Damit erhöht sich aber durch Oxidation die Zahl der Fehlstellen im Gitter, d.h. bei niedriger Temperatur und kleinerem Sauerstoffpartialdruck würde ein mehr fehlgeordneter Fayalit und/oder Magnetit vorliegen. Dies aber steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von H.G.Sockel (1974) und H.Schmalzried und J.D.Tretjakow (1966).

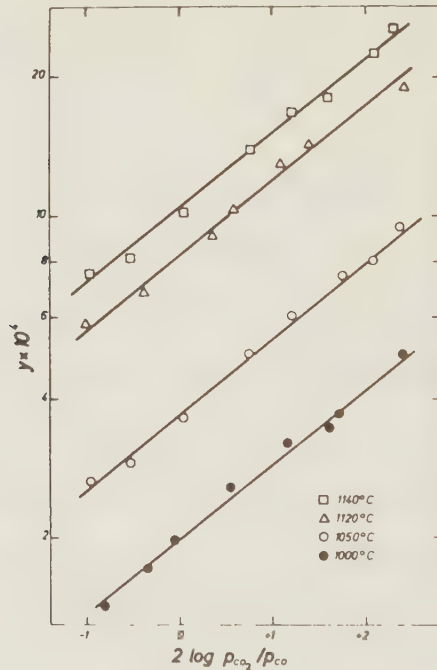


Abb. 27: Fehlstellenkonzentration im Fayalit als $f(T, p_{O_2})$ nach H.G.Sockel (1974).

$$y = V'_{Fe}/2$$

Außerdem hätte bei einem rein fehlordnungsabhängigen p_{O_2} im Bereich 2 des $Fe_2SiO_4/Fe_3O_4/SiO_2/O_2$ - Gleichgewichts eigentlich der Punkt 5 in der Abb. 26 a (nach erneutem Lufteinlaß !) oberhalb der Regressionsgeraden liegen müssen, wie es z.B. im Einphasenfeld des Wüstits bei kontinuierlicher Oxidation bei konstanter Temperatur der Fall ist.

Ein Zerfall von Fayalit in SiO_2 und Wüstit ist bei vorliegenden Versuchstemperaturen auch unwahrscheinlich, da die freie Enthalpie der Bildungsreaktion von Fayalit aus diesen Oxiden bei Temperaturen von 800 bis 1000 K zwischen -3 und - 1.6 kcal beträgt.

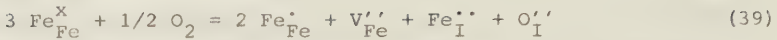
Eine mögliche, aber noch nicht manifestierte Erklärung wäre folgende:

Der Fayalit oxidiert relativ schnell im Bereich 1 unter Ausscheidung von Fe_3O_4 und SiO_2 und baut dabei nur sehr geringfügig Fe^{3+} in sein Gitter ein; weiterhin entledigt er sich, falls aus der Synthese vorhanden, seiner überschüssigen Si^{4+} - Ionen, die sich auf Zwischengitterplätzen befinden. Bei einer Temperatursenkung ($< 910^\circ C$) wären nun folgende Oxidationsreaktionen denkbar:

1. gemäß Gleichung (13)

Es ist zwar ein Überschuß von SiO_2 in der Umgebung in Form von Cristobalit vorhanden, aber die Diffusion der Si^{4+} - Ionen in das Fayalitgitter hinein ist bei diesen Temperaturen bereits so gering, daß obige Fehlordnungsreaktion unter Anbau eines neuen Fayalitmoleküls an das bestehende Gitter nicht abläuft.

2. gemäß der Reaktion



besetzen bei der Oxidation ein Fe^{2+} und ein O^{2-} Zwischen - gitterplätze in den entsprechenden Teilgittern, d.h. es erfolgt eine Oxidation bei konstantem Fe - und Si - Gehalt im Fayalit.

Auch dieser Schritt ist unwahrscheinlich, da das Anionen - teilgitter bereits dicht gepackt ist. Die Defektbildungs - energie des O_{I}'' ist mit 250 kcal/Mol (R.L.Stocker und D.M. Smyth (1978)) die energiereichste aller möglichen Fehl - ordnungstypen.

3. die Ausscheidung einer Wüstitphase aus dem Fayalitgitter gemäß



Dieses (metastabil ?) gebildete FeO wird trotz des SiO_2 - Angebots in der Umgebung nicht abgefangen, da die Bildung von Fayalit aus FeO und SiO_2 selbst bei hohen Temperaturen sehr langsam abläuft. Nach R.W.Taylor und H.Schmalzried (1964) hat sich bei ihren Experimenten an der Grenzfläche FeO/SiO_2 bei 1100 °C nach einer Woche eine erst 30 μ dicke Fayalit - schicht gebildet.

Das Vorhandensein von Wüstit wäre eine Erklärung dafür, daß im Bereich 2 sich das Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ bei niedrigen Temperaturen dem $\text{FeO/Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ - Gleichgewicht anzunähern versucht. Anfangs werden dabei sicherlich Mischpotentialeffekte auftreten und sich von der Equilibrie -

rungsdauer abhängige Meßwerte einstellen.

Denkbar wäre auch, daß bei hohen Temperaturen FeO in der Fayalitstruktur gelöst ist und mit fallender Temperatur zunehmend in Lösung instabil wird und eine eigene Phase bildet.

Es müssen auf jeden Fall unter exakt definierten Bedingungen langfristige Equilibrierungsexperimente neu durchgeführt werden, um das FeO mengenmäßig soweit anzureichern, daß eine sichere Bestimmung möglich ist. Bis dahin kann die Bildung von FeO außerhalb des Wüstitstabilitätsfeldes nur als hypothetisch betrachtet werden.

Weiterhin wären die Fe^{3+} - Gehalte im Fayalit unter den jeweiligen Versuchsbedingungen interessant, sind aber, wie bereits erwähnt, röntgenographisch nicht zu erfassen. Dabei müßte auf andere Methoden zurückgegriffen werden, die den Rahmen dieser Arbeit aber sprengen würden.

Als wichtiges Resultat muß festgehalten werden, daß die Resultate von Gleichgewichtsexperimenten stark davon abhängen, ob sich innerhalb eines abgeschlossenen Systems der Sauerstoffpartialdruck durch die vorhandenen kondensierten Phasen selbst einstellen muß oder ob mittels eines unerschöpflichen Reservoirs (Versuchsführung mit Gasmischungen) dem System der p_{O_2} vorgegeben wird.

Das bedeutet, daß in den Messungen von H.G.Sockel (1974) es auf Grund der Versuchsführung logisch ist, daß die Fehlstellenkonzentration im Fayalit mit fallender Temperatur und niedrigerem p_{O_2} abnimmt, da die Änderung des Sauerstoff -

partialdrucks extern vorgenommen wird.

Muß sich der Fayalit jedoch im "intrinsic" - Oxidationsbereich selbst puffern, dann muß er bei einer Temperatursenkung Sauerstoff aus der Umgebung in sein Gitter einbauen, um einen kleineren p_{O_2} im abgeschlossenen System einstellen zu können. Damit ist aber eine zunehmende Fehlstellenkonzentration im Fayalitgitter mit fallender Temperatur verbunden, also genau der umgekehrte Effekt wie in den Untersuchungen von H.G.Sockel.

Für die weiteren Untersuchungen im Mischkristallbereich der Olivine werden die Fayalitmeßwerte aus dem Bereich 1 zugrundegelegt, wo praktisch die eigenen Ergebnisse mit den extrapolierten Werten von D.A.Hewitt (1978) übereinstimmen.

Da diese Kurve oberhalb der früher berechneten liegt, wird demgemäß in den thermodynamischen Berechnungen (siehe Abschnitt H) die freie Bildungsenthalpie des Magnetits korrigiert.

IV. EMK - Untersuchungen im System Olivin/Spinell/SiO₂-(Pyroxen)/O₂

1. Das Gleichgewicht Olivin/Spinell/SiO₂/O₂

a) Allgemeines:

Nachdem mit dem elektrochemisch bestimmten Grundgleichgewicht $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ eine zuverlässige Basis für die folgenden thermodynamischen Berechnungen geschaffen worden war, konnten die EMK - Messungen auf den Mischkristallbereich Olivin/Spinell/SiO₂/O₂ und Olivin/Spinell/Pyroxen/O₂ ausgedehnt werden.

Bis jetzt lagen für den Subsolidusbereich ausschließlich die Experimente von D.H.Speidel und E.F.Osborn (1967) vor. Die beiden Autoren definierten über CO₂/H₂ - Gasmischungen die Sauerstoffpartialdrucke obiger Gleichgewichte und bestimmten nach der Abschreckung der Proben die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen mit der Mikrosonde. Die Abb. 20 (S. 77) zeigt zusammenfassend ihre experimentellen Daten für das Gleichgewicht Olivin/Spinell/Tridymit/O₂. Ihre Ergebnisse aus dem Mischkristallbereich sind jedoch nur unbefriedigend mit der Grundgleichgewichtskurve (Kurve c - f in Abb. 20), die von H.P.Eugster und D.R.Wones (1962) berechnet wurde, in Einklang zu bringen.

In weitaus größerem Umfang als Experimente im Mischkristallbereich wurden Berechnungen auf der Grundlage thermodynamischer Daten der einzelnen Komponenten durchgeführt (I.Shinno (1968), R.G.Schwab (1968), G.Mages (1970)).

Ebenso häufig wurden mit in der Literatur bereits vorhandenen

Regressionsgleichungen für den $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffer (H.P.Eugster und D.R.Wones (1962), D.R.Wones und M.C. Gilbert (1969)), die teils experimentell, teils aber auch ausschließlich rechnerisch ermittelt worden waren, Modelle für den Mischkristallbereich unter oxidierenden Bedingungen erstellt (U.Nitsan (1974)). Die Olivin - und Pyroxenaktivitäten wurden dabei aus den Gleichgewichten Olivin/ $\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$, Olivin/Pyroxen/ Fe/O_2 und Pyroxen/ $\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ abgeleitet. Die bereits in der Position der Grundgleichgewichtskurve Fayalit/Magnetit/ SiO_2/O_2 bestehenden Differenzen haben sich dabei in den Mischkristallbereich fortgesetzt.

Mit den eigenen EMK - Messungen sollte nun die Position der Gleichgewichtskurven im Mischkristallbereich als Funktion des Fayalitgehalts im Olivin festgelegt werden. Weiterhin mußte geklärt werden, ob die Olivinaktivitäten, die bislang aus dem Mischkristallbereich unter reduzierenden Bedingungen, d.h. Olivin im Kontakt mit metallischem Eisen, und aus dem Gleichgewicht Olivin/Pyroxen/ Fe/O_2 (R.H.Nafziger und A.Muan (1967), K.Kitayama und T.Katsura (1968)) abgeleitet wurden, auch auf oxidierende Verhältnisse in vollem Umfang übertragen werden dürfen.

Ebenso mußte überprüft werden, ob sich das Gleichgewicht Olivin/Pyroxen/Spinell/ O_2 bei forsteritreichen Zusammensetzungen noch zufriedenstellend durch das Gleichgewicht Olivin/ SiO_2 /Spinell/ O_2 beschreiben läßt, wie es in einem früheren Modell G.Mages und R.G.Schwab (1970)) geschehen ist.

All diese Informationen erhält man aus einer thermodynamischen Analyse der Meßergebnisse des Gleichgewichts Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2 . So lassen sich aus dem Unterschied zwischen der rechnerisch und experimentell ermittelten Steigung der Gleichgewichtskurven Aussagen über eine Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von Olivin machen; außerdem muß der Einfluß der Spinellzusammensetzung geklärt werden, der bis lang in Rechenmodellen auch nur grob berücksichtigt worden ist.

Das Temperaturintervall von 980 bis 1070 °C (nur wenige Ausnahmen bei höheren Temperaturen) wurde deswegen ausgewählt, da einerseits die Reaktionsfähigkeit der im Vergleich zum System Olivin/Fe/ SiO_2/O_2 eher etwas trägen Oxidationsgleichgewichte noch ausreichend war, um innerhalb einer Equilibrierungszeit von maximal 20 Tagen reproduzierbare Ergebnisse zu liefern, und andererseits die O_2 - Diffusion bei den kurzzeitigen Messungen gegen Luft sich noch soweit in Grenzen hielt, daß keine Meßwertverfälschungen durch diesen Parameter auftraten.

b) Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse aus den EMK - Messungen für das Gleichgewicht Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2 sind in der Tab. 14 und Abb. 28 zusammengefaßt.

Die durchgezogenen Geraden sind Gleichgewichtskurven, die über

den Ansatz

$$\log p_{O_2} = \log p_{O_2}^+ - 6 \cdot \log a_{FeSi_{0.5}O_2} + 2 \cdot \log a_{Fe_3O_4} \quad (41)$$

berechnet wurden, wobei $p_{O_2}^+ = \exp(-25035/T + 8.74)$ der Sauerstoffpartialdruck der Grundreaktion (29) ist.

Dabei wurde sowohl $a_{Fe_3O_4} = 1$ als auch $a_{FeSi_{0.5}O_2} = x_{Fe_2SiO_4}$ gesetzt, um eine Abweichung der gemessenen p_{O_2} - Werte von den unter idealen Bedingungen berechneten deutlich herausstellen zu können.

Die gestrichelten Geraden verbinden Meßpunkte gleicher OLi - vinzusammensetzung, wie sie durch röntgenographische Bestimmung mit einer Guinierkamera ermittelt worden sind. Die Zusammensetzung ist auf ± 2 Mol - % Fe_2SiO_4 genau angegeben (Ziffern an den Geraden und Meßpunkten).

Wie gut die Reproduzierbarkeit der EMK - Messungen in diesem System ist, verdeutlicht das Beispiel $x_{Fe_2SiO_4} = 0.88$, wo aus zwei voneinander unabhängigen Versuchsreihen über den Temperaturbereich von 1005 bis 1093 °C konsistente Ergebnisse erzielt wurden.

Wie aus der Abb. 28 ersichtlich ist, stimmen für $x_{Fe_2SiO_4} = 0.96$ die berechnete und experimentelle Gleichgewichtskurve überein. Bei dieser Zusammensetzung wäre auch bei einer nicht - idealen Mischkristallreihe auf jeden Fall eine noch vernachlässigbare Abweichung vom Raoult'schen Gesetz vorhanden, so daß $a_{Fe_3O_4} = x_{Fe_3O_4}$ und $a_{FeSi_{0.5}O_2} = x_{Fe_2SiO_4}$ gesetzt werden dürfen.

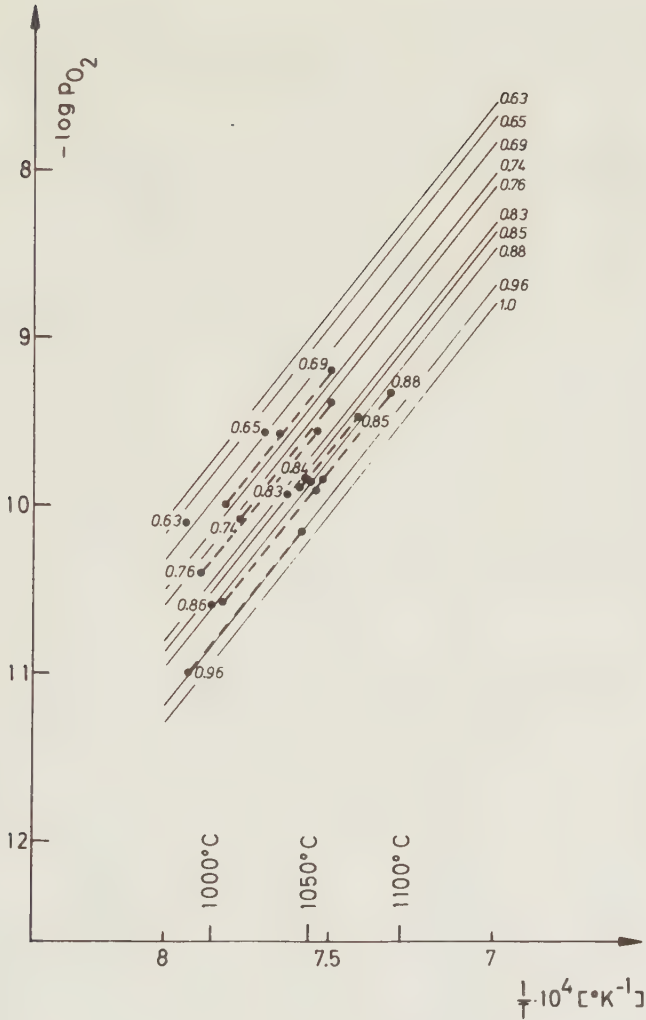


Abb. 28: Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts Olivin/Spinell/Cristobalit/ O_2 im System $MgO - FeO - Fe_2O_3 - SiO_2$ nach eigenen EMK - Messungen.
Ziffern an Geraden und Meßpunkten geben $x_{Fe_2SiO_4}^{an}$ an.

Tab. 15: Meßergebnisse aus den EMK - Untersuchungen des Gleich -
gewichts Olivin/Spinell/SiO₂/O₂.

Ausgangs- zusammen- setzung $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$	T in °C ± 4	- log p _{O₂} ± 0.05	Endzusam- mensetzung des Olivins $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ ± 0.02	a ₀ (Fe ₃ O ₄) in Å
0.975	988	10.99	0.964	8.3922(3)
0.975	1045	10.15	0.962	8.8931(4)
0.9	1005	10.57	0.88	
0.9	1052	9.91	0.88	8.3871(4)
0.9	1056	9.84	0.88	8.3879(7)
0.9	1093	9.32	0.88	
0.9	999	10.59	0.863	
0.9	1049	9.85	0.863	8.3904(4)
0.9	1043	9.89	0.85	8.3911(5)
0.9	1075	9.46	0.85	
0.9	1046	9.83	0.843	8.3890(4)
0.9	1037	9.93	0.83	8.3933(4)
0.9	994	10.40	0.765	
0.9	1053	9.55	0.765	8.3927(3)
0.8	1013	10.08	0.744	
0.8	1060	9.38	0.744	8.3940(3)
0.875	1006	9.99	0.693	
0.875	1060	9.19	0.693	8.3928(6)
0.8	1033	9.57	0.69	8.3945(4)
0.7	1026	9.56	0.65	8.3952(3)
0.75	986	10.10	0.63	8.3955(6)

Im Mischkristallbereich beträgt der Unterschied zwischen experimentellen und berechneten Geraden bei sehr fayalitreichen Zusammensetzungen 0.04, bei der Mg - reichsten Probe in diesem System 0.17 log - Einheiten. Er liegt bei der letzteren somit deutlich über der angegebenen Toleranz von ± 0.04 log - Einheiten bei der Grundgleichgewichtskurve $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ bzw. dem generell mit 0.05 log - Einheiten veranschlagten Fehler der EMK - Messung auf Grund der Unsicherheiten in der Temperatur-, Spannungs - und Olivinzusammensetzungsbestimmung.

Es sind zwei Möglichkeiten zur Klärung dieser Abweichung im Mischkristallbereich zu diskutieren.

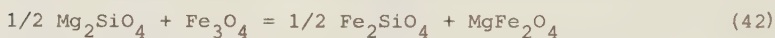
1. Bei einem idealen Verhalten der Olivine muß der Einfluß des zweifachen log $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ - Terms in Gleichung (41) berücksichtigt werden.

Da bei den eigenen abgeschreckten Proben keine Analyse der Spinellzusammensetzung mit der Mikrosonde durchgeführt werden konnte wegen der Kleinheit der Spinelle und Porosität der Proben und auch auf der Basis der Gitterkonstanten der Magnetitgehalt im Spinell nicht definiert werden konnte, sollen dazu die Ergebnisse aus der Arbeit von D.H.Speidel und E.F. Osborn (1967) verwendet werden.

Die beiden Autoren erhielten als wesentliches Ergebnis, daß Spinelle im Subsolidusbereich bei Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-6} atm maximal 2 Gew. - % MgO, das entspricht einem $\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$, und bei O_2 - Drücken darunter noch weniger MgO enthalten. Um einen konkreten Wert aus ihrer Arbeit anzu -

geben: bei 1080 °C und einem $\log p_{O_2} = -10.0$ koexistiert neben einem Olivin der Zusammensetzung $x_{Fe_2SiO_4} = 0.56$ ein Spinell mit $x_{Fe_3O_4} = 0.95$.

Da bei den eigenen Messungen mit $x_{Fe_2SiO_4} = 0.63$, der forsteritreichsten Probe im System Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2 , ein Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck von $10^{-10.1}$ atm verbunden war, konnte ihr Ergebnis ohne Einschränkungen auf die eigenen Verhältnisse übertragen werden, vor allem auch deswegen, weil die Mg - Fe - Verteilung zwischen Olivin und Spinell keine Funktion des p_{O_2} ist und alleinig von der freien Reaktionsenthalpie des Austauschgleichgewichtes



und den Aktivitäten der beteiligten Komponenten abhängt.

D.h. je größer der Eisengehalt im Olivin ist, desto größer ist auch der Magnetitgehalt im Spinell.

Somit kann berechtigt davon ausgegangen werden, daß der Spinell im Gleichgewicht mit dem forsteritreichsten Olivin im System Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2 mit einer Zusammensetzung von $x_{Fe_3O_4} = 0.96$ berücksichtigt werden muß.

Damit ergibt sich bei den eigenen Berechnungen, wenn $a_{FeSi_{0.5}O_2} = x_{Fe_2SiO_4}$ gesetzt wird, ein $a_{Fe_3O_4} = 0.82$; d.h. bei einem fast reinen Magnetit wäre bereits eine ausgesprochen stark negative Abweichung vom Idealverhalten vorhanden, die sich in den intermediären Mischkristallbereich hinein noch vergrößern würde. Dies ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da für $1 > x_{Fe_3O_4} > 0.96$ der Spinell noch als ideal verdünnte Lösung von Magnesioferrit in Magnetit betrachtet werden kann.

N.G.Schmahl et al. (1961) haben bei ihren Gleichgewichtsun - tersuchungen im System Fe - O - MgO - CO₂ - CO ein prak - tisch ideales Verhalten der Mischkristallreihe Magnetit - Magnesioferrit postuliert, obwohl ihre damalige Meßmethode sicherlich zu unempfindlich war, um exakte Werte zu liefern.

Genauere EMK - Messungen von I.V.Gordeev und J.D.Tretjakow (1963) haben ergeben, daß die Spinellmischkristallreihe für $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \geq 0.5$ im Temperaturbereich zwischen 860 und 1060 °C im Gleichgewicht mit Magnesiowürstiten nur eine unbedeutende po - sitive Abweichung von der Idealität besitzt.

Nach H.Schmalzried und j.d.Tretjakow (1966) kann diese Spi - nellmischkristallreihe als ideal betrachtet werden, solange $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} > 0.3$ ist.

Somit kann im Zusammensetzungsbereich $1 \geq x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \geq 0.96$ ein eventueller Aktivitätskoeffizient $f_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ berechtigt noch gleich 1 gesetzt werden. Dann ergibt sich bei der Nichtbe - rücksichtigung des $2 \cdot \log a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ - Terms, wie es bei den be - rechneten Gleichgewichtskurven in der Abb. 28 geschehen ist, eine Verschiebung um 0.03 log - Einheiten zu höheren Sauer - stoffpartialdrucken hin. Damit kann aber die Diskrepanz zwi - schen Experiment und Berechnung nicht befriedigend geklärt werden, und es muß noch die zweite Interpretationsmöglichkeit herangezogen werden.

2. Die Spinellzusammensetzung ändert sich von $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1$ (bei $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = 1$) sukzessive mit zunehmendem Forsteritgehalt im Olivin nach $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.96$ (bei $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = 0.63$).

Auf der Basis der elektrochemisch bestimmten Grundgleichgewichtskurve ergibt sich dann für die Olivinmischkristallreihe $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ eine positive Abweichung von der Idealität, die jedoch etwas schwächer ausgeprägt ist als jene in den Untersuchungen von R.H.Nafziger und A.Muan (1967) und K.Kitayama und T.Katsura (1968).

Die berechneten Olivinaktivitäten sind in der Tab. 15 und der Abb. 29 a bis c zusammengefaßt. Für diese Abb. wurden 3 Temperaturbereiche ausgewählt, die sich durch Häufung von Meßpunkten in willkürlich angesetzten 30 Grad - Schritten ergeben haben. Der Verlauf der $a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2} - x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ - Kurven ist für $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} < 0.63$ gestrichelt gezeichnet, da in diesem Zusammensetzungsbereich für das Gleichgewicht Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2 keine experimentellen Werte vorliegen.

Aus der Abb. 29 a bis c ist ersichtlich, daß eine Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten $f_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$ im untersuchten Temperaturbereich zu vernachlässigen ist; dies bringt auch die Steigung der experimentellen Kurven in Abb. 28 deutlich zum Ausdruck, die nur unwesentlich flacher ist als die der ideal berechneten. Der geringe Unterschied liegt auf jeden Fall weit innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

Tab. 16: Fayalitaktivität im Olivin, berechnet aus dem Gleichgewicht Olivin/Spinell/SiO₂/O₂.

T in °C	$x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$	$a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$	$f_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$
988	0.96	0.96	1
1045	0.96	0.96	1
1005	0.88	0.892	1.01
1052	0.88	0.91	1.03
1056	0.88	0.905	1.03
1093	0.88	0.90	1.02
999	0.86	0.87	1.01
1049	0.86	0.87	1.01
1043	0.85	0.86	1.01
1075	0.85	0.86	1.01
1046	0.84	0.85	1.01
1037	0.83	0.84	1.01
994	0.765	0.78	1.02
1053	0.765	0.79	1.03
1013	0.74	0.77	1.04
1060	0.74	0.77	1.04
1006	0.69	0.715	1.04
1060	0.69	0.71	1.03
1033	0.69	0.71	1.03
1026	0.65	0.686	1.05
986	0.63	0.66	1.05

a) 986-1016°C.

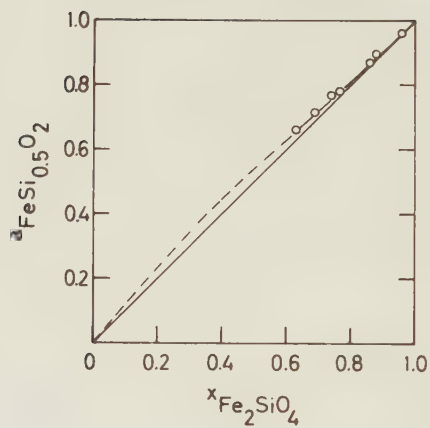


Abb. 29 a:

b) 1026-1056°C

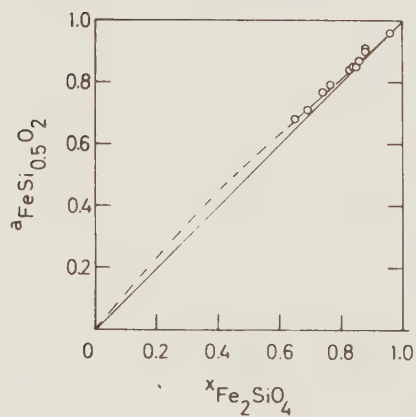


Abb. 29 b:

c) 1060-1093°C

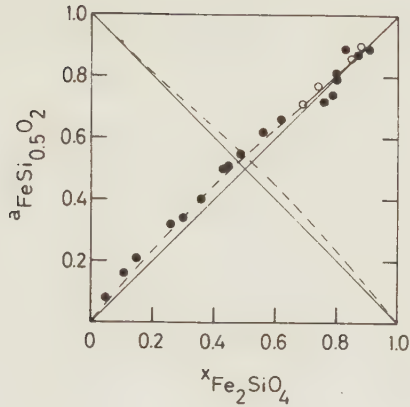


Abb. 29 c:

Abb. 29 a - c: Olivinaktivitäten im System Olivin/Spinell/
 SiO_2/O_2 .
 Volle Kreise geben die Werte von Nafziger/
 Muan (1967) wieder, wie sie aus den Systemen
 Olivin/ $\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$, Olivin/Pyroxen/ Fe/O_2 und
 Olivin/Magnesiowüstit abgeleitet wurden.
 Leere Kreise sind eigene Werte.

Auf Grund der Ergebnisse aus dem Mischkristallbereich des
 Systems Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2 werden folgende Fayalitakti-
 vitätswerte für die weiteren Berechnungen verwendet:

$x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0
$a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$	1.0	0.9	0.81	0.72	0.63	0.54	0.45	0.34	0.23	0.12	0

Diese Werte stehen in gutem Einklang mit denjenigen von R.H. Nafziger und A.Muan (1967), die im fayalitreichen Teil der Mischkristallreihe jedoch große Unsicherheiten (siehe Abb. 22) aufweisen.

Ein weiteres Ergebnis ist, daß durch die Lage der Gleichgewichtskurven im Mischkristallbereich indirekt die Position der Grundgleichgewichtskurve bestätigt wurde.

Würde diese tatsächlich bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken liegen als die hier gemessenen, z.B. ist diejenige von D.R.Wones und M.C.Gilbert (1969) im Vergleich zur eigenen Kurve um 0.3 log - Einheiten zu tieferen Werten hin verschoben, dann ergäben sich Aktivitätskoeffizienten

$f_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$ kleiner als 1.

Im Fall der Olivinmischkristallreihe Forsterit - Fayalit ist bislang über eine negative Abweichung von der Idealität nichts in der Literatur berichtet worden. Außerdem wäre dann die Abweichung vom Idealverhalten bei den fayalitreichsten Proben ($x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = 0.96$) am größten und würde mit zunehmendem Forsteritgehalt im Olivin stetig abnehmen, was jedoch den Gesetzen der Mischphasenthermodynamik widersprechen würde.

2. Das Gleichgewicht Olivin/Pyroxen/Spinell/O₂

Während das Gleichgewicht Olivin/Spinell/SiO₂/O₂ in der Natur nur auf wenige Lokalitäten (Ukraine, Nigeria, Schottland) beschränkt und in den meisten Fällen wahrscheinlich durch Sekundärprozesse (Metamorphose, Metasomatose) bei Zufuhr von eisenhaltigen Lösungen in granitisches (Y.P.Mel'nik und M.A. Yaroshchuk (1966)) bzw. quarzmonzonitisches (M.O.Oyawoye und A.A.Makanjuola (1972)) Gestein entstanden ist und somit sehr fayalitreiche Olivine entstanden sind, ist das Gleichgewicht Olivin/Pyroxen/Spinell/O₂ weitverbreitet, da es der normalen Kristallisationsabfolge eines SiO₂ - untersättigten Magmas entspricht. Dabei sind die ausgeschiedenen Olivine und Pyroxene relativ magnesiumreich.

a) Die Pyroxenphase

In Experimenten im Labor erscheint bei einer Temperatur von etwa 1030 °C und einem $\log p_{O_2} = -9.4$ an Stelle von SiO₂ ein Pyroxen unter den Oxidationsprodukten. Für das thermodynamische Rechenmodell muß damit ein neues Gleichgewicht, nämlich



berücksichtigt werden.

Die $\log p_{O_2}$ - Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung beider Silikate und des koexistierenden Spinells läßt sich mit folgendem Ansatz ausdrücken:

$$\log p_{O_2} = \log p_{O_2}^+ - 12 \cdot \log a_{FeSi_{0.5}O_2} + 6 \cdot \log a_{FeSiO_3} + 2 \cdot \log a_{Fe_3O_4} \quad (44)$$

Hierbei ist $p_{O_2}^+$ der Sauerstoffpartialdruck der Grundreaktion (43).

Da in Gleichung (44) die Pyroxenaktivität bzw. bei idealem Verhalten die Zusammensetzung mit dem Faktor 6 eingeht, ist es unbedingt erforderlich, diese möglichst genau festzulegen.

Die Bestimmung der Pyroxenzusammensetzung in den abgeschreckten Proben aus den EMK - Messungen konnte mit dem Polarisationsmikroskop nicht durchgeführt werden, da diese Phase einerseits sehr feinkörnig vorlag, andererseits auch eng mit den Olivinkörnchen verwachsen war. Da zudem keine morphologischen Merkmale wie Flächen und Spaltrisse oder Verzwillingungen erkennbar waren, konnte optisch nicht zwischen den einzelnen Modifikationen differenziert werden.

Wie bei den Olivinen bot sich als weitere Möglichkeit zu nächst die röntgenographische Analyse an. Für synthetische Orthopyroxene der Mischkristallreihe Enstatit - Ferrosilit sind in der Literatur bereits Bestimmungskurven bzw. -gleichungen angegeben (Y.Matsui et al. (1968), L.Medaris (1969), A.C.Turnock et al. (1973)).

L.Medaris benutzte den $d_{(610)}$ - Wert, der sich linear zwischen En_{100} und En_{40} ändert, während in den beiden anderen Arbeiten die Gitterparameter als $f(x_{MgSiO_3})$ aufgeführt sind.

Bei einem Vergleich der $d_{(610)}$ - Werte der genannten Autoren (siehe Tab. 17) ergibt sich aber, daß bei alleiniger Verwendung dieses Reflexes zur Bestimmung der Pyroxenzusammensetzung mit Unterschieden bis zu 9 Mol - % im Ergebnis zu rechnen ist, je nachdem welche Arbeit für die Auswertung röntgenographischer Daten zugrundegelegt wird.

Tab. 17: $d_{(610)}$ - Werte von synthetischen Orthopyroxenen der Mischkristallreihe Enstatit - Ferrosilit als $f(x_{\text{MgSiO}_3})$ nach verschiedenen Autoren.

Mol - % Enstatit	100	90	80	70	60	50	Referenz
$d_{(610)}$	2.8714	2.8741	2.8777	2.8804	2.8841	2.8868	Medaris (1969)
	2.8732	2.8750	2.8795	2.8822	2.8850	2.8886	Matsui et al. (1968)
	2.8723	2.8741	2.8768	2.8804	2.8850	2.8886	Turnock et al. (1973)

Nach R.G.Schwab (1969) (siehe Tab. 18) sind im System MgSiO_3 - FeSiO_3 bei abgeschreckten Proben bei Raumtemperatur neben Orthopyroxenen auch Klinopyroxene zu erwarten, deren röntgenographische Analyse jedoch mit erheblich größeren Schwierigkeiten verbunden ist.

Hier liegen außer den Untersuchungen von A.C.Turnock et al. (1973), die die Gitterparameter von vier synthetischen Klinopyroxenen

pyroxenen (En_{100} , En_{70} , En_{60} und En_{40}) bestimmten, keine weiteren Anhaltspunkte vor. Auch lassen sich aus dieser Arbeit innerhalb der erforderlich geringen Fehlerbreite keine systematischen Änderungen ableiten, da die angegebenen Werte breit gestreut sind.

Auch andere Methoden wie z.B. die von I.V.Semenov (1970) brachten keinen Erfolg.

Tab. 18: Pyroxenmodifikationen der Mischkristallreihe Enstatit - Ferrosilit, wie sie nach der Abschreckung bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Eisengehalt vorliegen (nach R.G.Schwab (1969)).

Mol - % Ferrosilit	Pyroxenmodifikation bei RT
0 - 12	Klinopyroxen
12 - 29	Orthopyroxen
> 29	Orthopyroxen bei langsamer Abkühlung
	Klinopyroxen bei schneller Abkühlung

Die Problematik der röntgenographischen Bestimmung der Pyroxenzusammensetzung wird weiterhin dadurch verstärkt, daß auf den Guinieraufnahmen von den abgeschreckten Proben aus den EMK - Messungen im günstigsten Fall maximal zehn, z.T. diffuse Pyroxenreflexe auswertbar waren. Zudem lagen meist zwei Modifikationen nebeneinander vor, denen zahlreiche Re -

flexe gemeinsam zugeordnet werden konnten. Die auf dieser Basis berechneten Gitterkonstanten konnten mit den Literaturwerten nicht korreliert werden, da sich zu große Standardabweichungen ergaben.

Aus diesen Gründen wurden Pyroxene der Zusammensetzungen $x_{\text{FeSiO}_3} = 0.05, 0.1, 0.2$ und 0.3 unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 1360 und 1450°C unter dem Fe/FeO/O_2 - Puffer synthetisiert und röntgenographisch untersucht, um weitere Anhaltspunkte für die Pyroxenbestimmung mit dieser Methode zu erhalten.

Im Fall von magnesiumreichen Zusammensetzungen ($x_{\text{FeSiO}_3} < 0.12$) sollte nach Tab. 18 ein Klinopyroxen bei RT erwartet werden. Überraschenderweise lag jedoch bei den Proben $x_{\text{FeSiO}_3} = 0.05$ und 0.1 ein Gemisch aus überwiegend Protopyroxen und nur untergeordnet Klinopyroxen vor, wie aus der Abb.30 ersichtlich ist. Für $x_{\text{FeSiO}_3} = 0.2$ und 0.3 war übergeordnet Orthopyroxen neben Proto - bzw. Klinopyroxen vorzufinden.

In der Tab. 19 sind die Gitterkonstanten von in dieser Arbeit untersuchten Pyroxenen in Abhängigkeit vom Eisengehalt angegeben.

Eine eingehende Analyse der Pyroxenreflexe auf den Guinier - aufnahmen der abgeschreckten Proben aus den EMK - Messungen erbrachte den Nachweis, daß im Fall der Mg - reichen Zusammensetzungen ebenfalls ein Gemisch von überwiegend Proto - pyroxen neben untergeordnet Cpx vorlag. Erstere Phase konnte

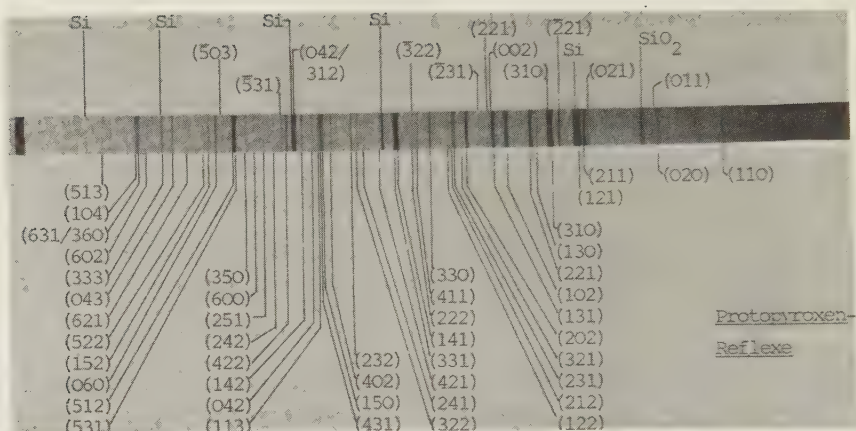


Abb. 30: Guinieraufnahme eines Gemisches von übergeordnet Protopyroxen neben Klinopyroxen ($x_{\text{FeSiO}_3} = 0.1$).
(Cu - K α - Strahlung)

eindeutig an Hand folgender Reflexe identifiziert werden, die ausschließlich für die Protopyroxen charakteristisch sind und in diesen Reflexlagen keiner anderen Modifikation zugeordnet werden können:
(211), (221), (141) und (331).

Erstaunlich ist das Auftreten von Protopyroxen schon deshalb, weil die Proben aus den EMK - Messungen bei Temperaturen zwischen 1000 und 1060 °C (mit einer Ausnahme bei 1137 °C) equilibriert wurden, das Stabilitätsfeld des Protopyroxens nach den Untersuchungen von R.G.Schwab (1969) und R.G.Schwab und M.Schwerin (1975) aber erst bei 1250 °C beginnt und mit zu -

Tab. 19: Gitterkonstanten synthetischer Pyroxene der Misch -
kristallreihe MgSiO_3 - FeSiO_3 als $f(x_{\text{FeSiO}_3})$.

x_{FeSiO_3}	a_0 in Å	b_0 in Å	c_0 in Å		Modifi- kation
0.05	9.6172(33)	8.8245(32)	5.1712(14)	108.35(3)	Cpx
0.05	9.2488(5)	8.7459(6)	5.3189(4)		Proto
0.10	9.6230(28)	8.8249(29)	5.1828(12)	108.39(3)	Cpx
0.10	9.2507(8)	8.7556(6)	5.3195(5)		Proto
0.20	9.2473(22)	8.7719(21)	5.3204(35)		Proto
0.20	18.2627(11)	8.8553(6)	5.1933(3)		Opx
0.38	9.6506(7)	8.9027(5)	5.2004(3)	108.60(1)	Cpx ⁺)
0.49	9.6588(9)	8.9205(7)	5.2038(5)	108.61(1)	Cpx ⁺)

+) Diese Daten stammen aus den Untersuchungen im Abschnitt G IV, 2b

nehmendem Eisengehalt sich noch zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Außerdem ist nach R.G.Schwab (1969) die Proto - phase nur partiell abschreckbar.

Somit erscheint nach vorliegender Arbeit die Bildung von Protopyroxen ein rein kinetisches Problem zu sein, da er sich aus amorphem SiO_2 bzw. fehlgeordnetem Cristobalit, die bei der Oxidation des Olivins entstanden sind, durch Reaktion mit die - sem metastabil gebildet hat. Dies wird durch die Ergebnisse von P.E.Champness (1970) bestätigt, der bei seinen Versuchen auch Protopyroxen erhalten und ebenfalls bei nicht zu hohen Temperaturen experimentiert hat.

Damit scheint in den eigenen Experimenten ein Analogon zum sogenannten "Steatitproblem" vorzuliegen, für das R.G.Schwab

(1969) eine thermodynamische Erklärung gegeben hat.

Wie bereits erwähnt liefert die Bestimmung der Pyroxenzusammensetzung über die Gitterkonstanten wegen der großen Standardabweichungen unbefriedigende Ergebnisse.

Als wesentlich zuverlässigeres Verfahren erwies es sich, den Ferrosilitgehalt durch Vergleich aller auswertbaren Pyroxenreflexe auf den Guinieraufnahmen der abgeschreckten Proben mit den entsprechenden Reflexlagen von Pyroxenen definierter Zusammensetzung festzulegen. Damit wurden für $x_{\text{FeSiO}_3} \leq 0.1$, also in dem Bereich, wo der Protopyroxen dominierte, gute Ergebnisse erhalten, da hier zwei Referenzproben, deren Eisengehalte sich nur um 5 Mol - % unterschieden, zur Verfügung standen.

Aus den eigenen Untersuchungen ergab sich in Übereinstimmung mit bereits vorhandenen Literaturwerten, daß in diesem Bereich praktisch dieselben Eisengehalte in koexistierenden Olivinen und Pyroxenen vorliegen.

Bei eisenreicheren Pyroxenen wurde auch dieses Verfahren unsicherer, weil für die Klino - bzw. Orthopyroxene nur wenige Referenzwerte in größeren x_{FeSiO_3} - Abständen zur Verfügung stehen.

Deswegen wurde für den Bereich $x_{\text{FeSiO}_3} \geq 0.2$ als weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Pyroxenzusammensetzung bei den eigenen Proben die Verteilung von Mg und Fe zwischen koexistierenden Olivin - Pyroxenpaaren herangezogen.

b) Die Verteilung von Mg und Fe zwischen koexistierenden Olivinen und Pyroxenen

Die Verteilung dieser beiden Elemente zwischen koexistierenden Olivinen und Pyroxenen ist umfassend an natürlichen Gesteinen (H.Ramberg und G.DeVore (1951), P.Bartholomé (1962)), an Chondriten (K.Keil und K.Fredrikson (1964)), sowie auch an synthetischen Proben (R.H.Nafziger und A.Muan (1967), A.Muan und E.F.Osborn (1956), J.W.Larimer (1968), L.Medaris (1969), Y.Matsui und O.Nishizawa (1974)) untersucht worden. In vielen Arbeiten wurde vorgeschlagen, daß die Austauschreaktion



als Geothermometer (H.Ramberg und G.DeVore (1951), H.Craig (1964), H.E.Suess (1964)) herangezogen werden kann, während bei Experimenten mit synthetischen Proben (J.W.Larimer (1968), L.Medaris (1969), R.J.Williams (1971)) keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (45) zwischen 800 und 1300 °C festgestellt werden konnte.

Die meisten Autoren kommen zu derselben Schlußfolgerung, daß bei synthetischen Proben, abgesehen von einem engen Bereich nahe der Forsterit - Enstatitecke, der Olivin generell etwas eisenreicher ist als der koexistierende Pyroxen (siehe Abb. 32), während die Untersuchungen von H.Ramberg und G.DeVore an natürlichen Proben gezeigt haben, daß für $(x_{\text{MgSiO}_3} + x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4})/2 > 0.65$ der Orthopyroxen zumeist eisenreicher ist. Die möglichen Ungleichgewichtsbedingungen, die bei natür -

lichen Gesteinen zu diesem Ergebnis führen können, sind in der Arbeit von M.J.O'Hara (1963) ausführlich diskutiert worden, sodaß an dieser Stelle darauf verzichtet wird.

In der Interpretation der experimentellen Ergebnisse hinsichtlich der Aktivitäten beider Silikatphasen gibt es größere Unterschiede, je nachdem welche Modelle für die Mischkristallbildung und den Ionenaustausch – sowohl interkristallin als auch intrakristallin (Y.Matsui und S.Banno (1965)) – dazu benutzt wurden.

So setzte L. Medaris (1969) für beide Mischkristallreihen ideales Verhalten voraus und verwendete zur Interpretation seiner Daten das Modell von J.E.Grover und P.M.Orville (1969); dagegen erhielten R.H.Nafziger und A.Muan (1967) eine positive Abweichung vom Idealverhalten für Olivine und nahezu Idealität für die Pyroxene, während K.Kitayama und T.Katsura (1968) für beide Phasen eine positive Abweichung fanden (siehe Abb. 2 und 31).

Für die Ermittlung der tatsächlichen Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (45)

$$K_a = \frac{a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2} \cdot a_{\text{MgSiO}_3}}{a_{\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_2} \cdot a_{\text{FeSiO}_3}} = K_x \cdot K_f =$$

$$= \frac{x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} \cdot x_{\text{MgSiO}_3}}{x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} \cdot x_{\text{FeSiO}_3}} \cdot \frac{f_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2} \cdot f_{\text{MgSiO}_3}}{f_{\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_2} \cdot f_{\text{FeSiO}_3}}$$

(46)

aus der gemessenen K_x ist es nun wesentlich, ob ideales ($K_x = K_a$) oder nichtideales Verhalten angesetzt werden muß. Weiterhin ist ein möglichst genauer Wert erforderlich, da die Zusammensetzung bzw. die Pyroxenaktivität mit dem Faktor 6 in die Gleichung (44) eingeht.

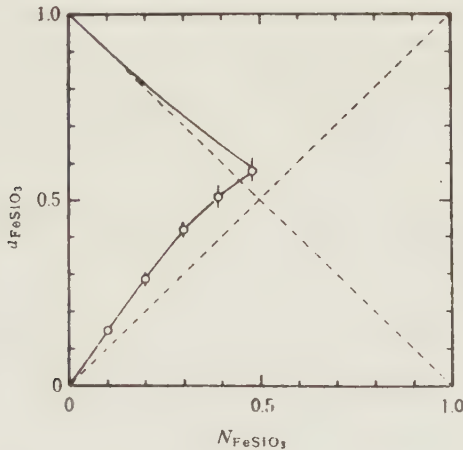


Abb. 31: Pyroxenaktivitäten im System $MgSiO_3 - FeSiO_3$ nach K.Kitayama und T.Katsura (1968).

In der Tab. 20 sind die K_a - Werte für das Gleichgewicht (45) nach verschiedenen Literaturquellen angegeben. Daraus kann leicht abgeschätzt werden, welche Fehlerbreiten bei Verwendung dieser Daten zu erwarten sind, besonders im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1100 °C, in dem bei den vorliegenden EMK - Messungen gearbeitet worden ist.

Tab. 20: Tatsächliche Gleichgewichtskonstanten K_a der Reaktion (45) nach verschiedenen Autoren.

T in °C	1000	1100	1200	1300	1400	Referenz
K_a	1.42	1.31	1.22	1.15	1.09	Kurepin (1970) ¹⁾
	1.54	1.47	1.40	1.35	1.31	Matsumoto (1970) ²⁾
	1.03	0.99	0.97	0.94	--	Williams (1971) ³⁾
	--	--	1.07	--	--	Nafziger/Muan (1967)

$$1) \Delta G_T^O(\text{cal}) = -2800 + 1.5 \cdot T(K)$$

$$2) \Delta G_T^O(\text{cal}) = -1689 + 0.47 \cdot T(K)$$

$$3) \log K = 244/T - 0.18$$

Die andere Möglichkeit, die Gleichgewichtskonstante über die freie Reaktionsenthalpie gemäß

$$K_a = \exp(-\Delta G_T^O(45)/2.303 \cdot R \cdot T)$$

zu berechnen, wird dadurch erschwert, daß für den bei Normaldruck instabilen Ferrosilit keine zuverlässigen thermodynamischen Daten vorliegen, so daß berechnete K_a - Werte nur als grobe Approximation betrachtet werden dürfen.

Außerdem wirken sich bereits kleine Fehler (± 200 bis 300 cal) im ΔG_T^O - Wert stark auf die errechneten Aktivitäten bzw. Zusammensetzungen aus.

Um nun das Problem der Mg - Fe - Verteilung zwischen Olivin und Pyroxen im System Mg - Fe - Si - O befriedigend lösen zu können, wurde folgendermaßen vorgegangen:

Ein möglicher Einfluß der Pyroxenmodifikation auf die Verteilung wurde außer Acht gelassen; nach N.L.Bowen und J.F.Schai -

rer (1935) und J.W.Larimer (1968) soll dieser unwesentlich sein, da keine großen strukturellen Änderungen auftreten. Für die Bestimmung von K_x wurden die in der Literatur vorhandenen Daten über die Mg - Fe - Verteilung kritisch unter dem Aspekt der Gleichgewichtseinstellung selektiert. Aus diesem Grund kamen keine Ergebnisse, die aus Untersuchungen an natürlichen Gesteinen und meteoritischem Material stammen, zur Verwendung; nach R.T.Dodd et al. (1967) equilibriert der Olivin in Chondriten schneller als der Pyroxen, woraus bei Analysen zu große K_x - Werte resultieren. Weiterhin blieben Werte, die nicht bei Normaldruck erhalten wurden, unberücksichtigt.

Somit wurden im wesentlichen die Arbeiten folgender Autoren (synthetische Proben !) ausgewertet:

R.H.Nafziger/A.Muan (1967), J.W.Larimer (1968), R.J.Williams (1971), Y.Matsui/O.Nishizawa (1974).

Ein Teil der Daten von Williams mußte verworfen werden, da offensichtlich wegen zu kurzer Reaktionszeiten keine Gleichgewichtseinstellung erfolgt war.

Mit den verbliebenen Wertepaaren (30) wurde für eine Gleichung 3.Grades eine Least - squares - Rechnung durchgeführt und folgender Ansatz erhalten:

$$x_{\text{MgSiO}_3} = (1.2686 \pm 0.0418) \cdot x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} - (0.4365 \pm 0.11) \cdot x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^2 + (0.1631 \pm 0.0712) \cdot x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^3 \quad (47)$$

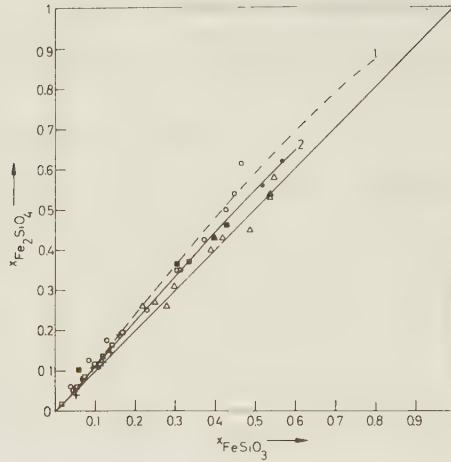


Abb. 32: Mg - Fe - Verteilung zwischen koexistierenden Olivinen und Pyroxenen nach verschiedenen Autoren.

Kurve 1: Medaris (1969)

Kurve 2: mit Literaturdaten berechnete Kurve

- : Speidel/Osborn (1967)
- : Nafziger/Muan (1967)
- : Kitayama/Katsura (1968)
- △ : Williams (1971)
- + : Matsui/Nishizawa (1974)
- : Larimer (1968)

Die damit berechnete Kurve (2) ist den Ergebnissen anderer Autoren in der Abb. 32 gegenübergestellt. Sie gibt mit hinreichender Genauigkeit auch die Resultate aus den Untersuchungen von A.Muan und E.F.Osborn (1956) und D.H.Speidel und E.F.Osborn (1967) wieder. Größere Abweichungen davon zeigen die Werte von K.Kitayama und T.Katsura (1968) und R.J.Williams (1971); ebenso ist die Verteilungskurve nach L.Medaris (1969)

stärker gekrümmt.

Die hier zugrundegelegten Wertepaare für die Regressionsgleichung (47) für den Bereich $1 > x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} \geq 0.38$ wurden mit Ausnahme der Arbeiten von Larimer (1968) und Matsui/Nishizawa (1974) röntgenographisch ermittelt. Die Unsicherheiten bei der röntgenographischen Pyroxenbestimmung können wohl als eine der Ursachen dafür angesehen werden, daß doch breit streuende Wertepaare in den jeweiligen Arbeiten anzutreffen sind.

Aus der hier berechneten Kurve geht hervor, daß im Bereich $1 > x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} \geq 0.9$ die Gleichgewichtskonstante K_x praktisch gleich 1 gesetzt werden kann, was mit den eigenen Bestimmungen über die Reflexlagen von Protopyroxenen im Einklang steht. Im darauffolgenden Bereich bis $x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = 0.5$ ist der Olivin maximal um 5 Mol - % eisenreicher als der koexistierende Pyroxen. Die Werte von Williams (1971), Medaris (1969) und Matsui/Nishizawa (1974) schwanken im intermediären Bereich um bis zu ± 5 Mol - % um die durch die Kurve 2 repräsentierten Werte. Diese möglichen Fehlerbreiten bringen in die thermodynamischen Berechnungen Unsicherheiten bis zu 0.4 log - Einheiten ein, je nach der Zusammensetzung des koexistierenden Olivin/Pyroxenpaares.

Somit erschien es notwendig, die Mg - Fe - Verteilung besonders im intermediären Bereich bis $x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = 0.5$ neu zu untersuchen, insofern auch frühere Equilibrierungsversuche an koexistierenden Mg, Fe, Ni - Olivin - Pyroxenpaaren von R.G. Schwab (unveröffentlichte Ergebnisse) bei Temperaturen zwischen 1410 und 1530 °C einen nahezu identischen Eisengehalt in bei -

den Silikatphasen ergaben.

Ausgangssubstanz für die eigenen Experimente waren äquimolare Mischungen der Zusammensetzung $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = x_{\text{FeSiO}_3} = 0.2, 0.3, 0.4$ und 0.5 , die unter dem Fe/FeO/O_2 - Puffer bei Temperaturen zwischen 1280 und 1430°C bei Normaldruck equilibriert wurden. Da die Olivinzusammensetzung in den Endprodukten röntgenographisch sehr genau (± 2 Mol - % Fayalit und besser) ermittelt werden kann, läßt sich bei Abwesenheit weiterer Phasen mühelos der Eisengehalt im Pyroxen bestimmen, da die Gesamtzusammensetzung der Ausgangsmischung bekannt ist.

Die Ergebnisse der eigenen Equilibrierung sind in der Tab. 21 zusammengefaßt.

Tab. 21: Zusammensetzung von koexistierenden Olivinen und Pyroxenen nach eigenen Equilibrierungsexperimenten.

Ausgangsmischung $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} =$ x_{FeSiO_3} (1 : 1)	Puffer	T in $^\circ\text{C}$	$x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$	x_{FeSiO_3}	K_x
0.2	Fe/FeO/O ₂	1280	0.19	0.21	0.88
0.3	"	1280	0.31	0.29	1.1
0.4	"	1430	0.415	0.385	1.13
0.5	"	1390	0.51	0.49	1.08

Der Olivin hat seine Zusammensetzung während des Experiments nur geringfügig geändert, die Änderung liegt in allen Fällen noch innerhalb der röntgenanalytisch erzielbaren Genauigkeit.

Da keine weiteren Phasen wie Cristobalit und Erz vorhanden waren und wegen der Verwendung von an Fe vorgesättigten Pt - Tiegelrn auch keine Eisenverluste zu erwarten sind, hat sich der Pyroxen ebenfalls nur geringfügig von seiner Ausgangszusammensetzung entfernt.

Somit kann annähernd mit einer Gleichgewichtskonstanten $K_x = 1.00 \pm 0.13$ über den Bereich $0 < x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} < 0.51$ gerechnet werden.

Dies wird auch durch mehrere Wertepaare von R.J.Williams (1971) bestätigt, der praktisch gleichen Eisengehalt bei beiden Silikatphasen im intermediären Mischkristallbereich bestimmt hat.

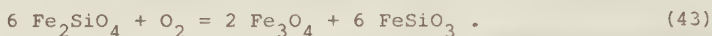
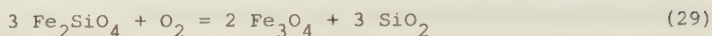
Dieser Sachverhalt ist auch vom thermodynamischen Standpunkt zu erwarten, da die Bildung von Pyroxen aus Olivin und SiO_2 nur mit geringfügigen ΔG_T^O - Umsätzen verbunden ist.

c) Ergebnisse und Diskussion der EMK - Messungen im System Olivin/Spinell/Pyroxen/ O_2

Bevor auf die Ergebnisse näher eingegangen wird, soll dieses Gleichgewicht theoretisch abgehandelt werden.

Sobald der Olivin im Mischkristallbereich etwa die Zusammensetzung $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = 0.61$ erreicht hat, erscheint an der Stelle des Cristobalits ein Pyroxen, d.h. das Gleichgewicht Olivin/Spinell/Pyroxen/ O_2 wird dann stabiler als das Gleichgewicht Olivin/Spinell/Cristobalit/ O_2 .

Erstgenanntes Gleichgewicht ergibt sich formell gemäß



Daraus ist ersichtlich, daß die Richtigkeit thermodynamischer Berechnungen des Gleichgewichts (43) bei experimentell gesichertem Grundgleichgewicht (29) ausschließlich von der Zuverlässigkeit der thermodynamischen Daten für das Gleichgewicht (48) abhängig ist. Dieses ist bereits häufig in Hochdruckexperimenten untersucht worden (D.Smith (1971), S.Akimoto et al. (1965)).

Es müssen nun folgende 3 Möglichkeiten diskutiert werden:

1. $\Delta G_T^O(48)$ ist negativ

In diesem Fall ist auch $\Delta G_T^O(43)$ negativer als $\Delta G_T^O(29)$; damit würde das Grundgleichgewicht (43) bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken als der $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffer liegen und im Mischkristallbereich das Gleichgewicht Olivin/Pyroxen/Spinell/ O_2 bei eisenreicheren Zusammensetzungen stabiler sein als das Gleichgewicht Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2 . Dagegen sprechen aber die Ergebnisse aller bisher durchgeführten Experimente inklusiv die der eigenen Arbeit.

2. $\Delta G_T^O(48) \approx 0$ und nur sehr geringfügig positiv für den hier untersuchten Temperaturbereich

Damit entspricht die Position der Kurve (43) annähernd der des Gleichgewichts (29), d.h. beim Übergang von Gleichgewicht (29)

nach Gleichgewicht (43) im Mischkristallbereich ändert sich die Steigung der Gleichgewichtskurven nicht. Bei idealem Verhalten der Pyroxenphase können die Sauerstoffpartialdrucke dieses Gleichgewichts gemäß Gleichung (44) berechnet werden, wobei a_{FeSiO_3} durch den Molenbruch x_{FeSiO_3} zu ersetzen ist.

3. $\Delta G_T^O(48)$ ist positiv

Die Grundgleichgewichtskurve $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{FeSiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ liegt dann oberhalb des $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffers. In der Tab. 22 sind die $\Delta G_T^O(48)$ - Werte aus einigen Arbeiten angegeben.

Tab. 22: ΔG_T^O - Werte für die Reaktion $1/2 \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 1/2 \text{SiO}_2 = \text{FeSiO}_3$ nach verschiedenen Autoren.

T in °C	900	1000	1100	1200	Referenz
$\Delta G_T^O(48)$	492	537	582	627	Akimoto et al. (1965)
(in cal)	428	473	518	563	Kurepin (1970)
	506	360	214	67	Williams (1971)

Es sind wiederum 3 Fälle zu unterscheiden:

- a) $\Delta G_T^O(48)$ wird mit zunehmender Temperatur stark positiver. Dann verlaufen die Gleichgewichtskurven Olivin/Pyroxen/Spinell/ O_2 steiler als die des Gleichgewichts Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2 . Der Schnittpunkt beider Grundgleichgewichtskurven liegt bei niedrigen Temperaturen und das Gleichgewicht Olivin/Pyroxen/Spinell/ O_2 ist bei tiefen Temperaturen stabiler als das Gleich -

gewicht Olivin/Spinell/SiO₂/O₂. Dagegen sprechen aber die Ergebnisse aus den EMK - Messungen im Mischkristallbereich des Systems.

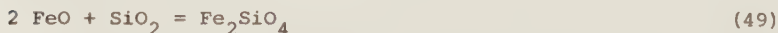
Ist nur eine schwache Temperaturabhängigkeit der ΔG_T^O (48) - Werte vorhanden wie in den Berechnungen von V.A.Kurepin (1970) und S.Akimoto et al. (1965), dann verlaufen beide Gleichgewichtskurven (29) und (43) über einen großen Temperaturbereich nahezu parallel zueinander.

b) ΔG_T^O (48) wird mit steigender Temperatur negativer (R.J. Williams (1971)). Daraus resultiert eine etwas flachere Steigung der Grundgleichgewichtskurve Fe₂SiO₄/FeSiO₃/Fe₃O₄/O₂ und ein Schnittpunkt der Gleichgewichtskurven (29) und (43) bei hohen Temperaturen. Damit wird auch im Mischkristallbereich das Gleichgewicht Olivin/Pyroxen/Spinell/O₂ bei höheren Temperaturen stabiler als das Gleichgewicht Olivin/Spinell/SiO₂/O₂.

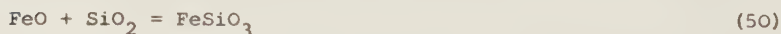
c) ΔG_T^O (48) ist konstant.

Dann verlaufen die $\log p_{O_2} - 1/T$ - Geraden des Gleichgewichts Olivin/Pyroxen/Spinell/O₂ flacher; die Steigung ist abhängig von der Größe des konstanten ΔG_T^O (48) - Werts.

Bei einer Betrachtung der Literaturwerte ist der Fall 3 gegeben. R.W.Taylor (zitiert in K.Schwerdtfeger/A.Muan (1966)) gibt für die Reaktion



ein ΔG_{1423}^O (49) = - 3.5 kcal/Mol an. Wird dieser Wert kombiniert mit der freien Bildungsenthalpie des Ferrosilits aus den Oxiden gemäß



nach K.Schwerdtfeger und A.Muan (1966) mit $\Delta G_{1423\text{ K}}^{\circ} = - 1.3$ kcal/Mol, dann ergibt sich für die Reaktion (48) ein

$$\Delta G_{1423\text{ K}}^{\circ}(48) = + 0.45 \text{ kcal/Mol.}$$

Nach den Experimenten von K.Kitayama (1970) ist die freie Bildungsenthalpie des Ferrosilits aus den Oxiden bei 1154 °C noch etwas negativer mit $- 1.8 \pm 0.3$ kcal/Mol. Daraus resultiert annähernd ein $\Delta G_{1423\text{ K}}^{\circ}(48) = - 0.05$ kcal/Mol, kann also praktisch gleich Null gesetzt werden.

Dies ist innerhalb der gegebenen Fehlergrenzen auch mit den Ergebnissen von V.A.Kurepin (1970) im Einklang, der die freie Bildungsenthalpie des FeSiO_3 aus den Oxiden aus dem Verteilungsgleichgewicht (45) berechnet hat. Seine angegebenen

$\Delta G_{\text{T}}^{\circ}(48)$ - Werte schwanken zwischen + 0.3 und + 0.58 kcal/Mol. Die Zuverlässigkeit seiner Berechnungen hängt allerdings von der Korrektheit der bestimmten Zusammensetzung von koexistierenden Olivin/Pyroxenpaaren und den eingesetzten Aktivitäten ab.

Bei einer thermodynamischen Analyse der Verhältnisse im System $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ muß nun folgendes berücksichtigt werden:

Nach vorliegenden Literaturwerten und eigenen EMK - Messungen zu urteilen liegt das Grundgleichgewicht (43) mit nahezu derselben oder etwas flacheren Steigung oberhalb des $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffers, da $\Delta G_{\text{T}}^{\circ}(48)$ positiv ist.

Im Mischkristallbereich kann das Gleichgewicht Olivin/Pyroxen/Spinell/ O_2 nur dann an die Stelle von Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2 treten, wenn die Gleichgewichtssauerstoffpartialdrucke kleiner

sind als die des letztgenannten Systems. Dies kann aber nur durch 2 Faktoren herbeigeführt werden:

1. Falls die Zusammensetzung von koexistierenden Olivinen und Pyroxenen exakt dieselbe ist, dann muß der Aktivitätskoeffizient γ_{FeSiO_3} kleiner sein als $\gamma_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$, da sich der Olivin nicht ideal verhält, wie die Untersuchungen im Mischkristallbereich Olivin/Spinell/SiO₂/O₂ gezeigt haben.

Je positiver nun $\Delta G_T^O(48)$ ist, desto größer muß der Unterschied zwischen beiden Aktivitätskoeffizienten werden. Zur Berechnung der Gleichgewichtskurven kann dann Gleichung (44) in modifizierter Form verwendet werden:

$$\begin{aligned} \log p_{\text{O}_2} = \log p_{\text{O}_2}^+ - 6 \cdot \log (x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = x_{\text{FeSiO}_3}) - 12 \cdot \log \gamma_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2} + \\ + 6 \cdot \log \gamma_{\text{FeSiO}_3} + 2 \cdot \log a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}. \end{aligned} \quad (44 \text{ a})$$

Ein nahezu thermodynamisch ideales Verhalten bzw. eine nur sehr schwache, negative Abweichung vom Raoultischen Gesetz hat A. Navrotsky (1971) für Pyroxene im System MgSiO₃ - FeSiO₃ bei ihrer modellhaften Berechnung erhalten; sie hat dabei die in - trakristalline freie Austauschenthalpie von D. Virgo und S. S.

Hafner (1969) für die Reaktion



zugrundegelegt.

R. H. Nafziger und A. Muan (1967) fanden praktisch ideales Verhalten, K. Kitayama und T. Katsura (1968) und K. Kitayama (1970) dagegen bei den Pyroxenen eine deutlich positive Abweichung, die z. T. größer als bei den Olivinen ist..

2. Bei idealem Verhalten des Pyroxens muß dessen Eisengehalt kleiner als der des Olivins sein.

Nach V.A.Kurepin (1970) gilt für die Reaktion (48):

$$\Delta G_T^O(48) = - R \cdot T \cdot \ln a_{\text{FeSiO}_3} / a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$$

Da nun sämtliche in der Literatur angegebenen $\Delta G_T^O(48)$ - Werte einhellig positiv sind, muß demgemäß auch $a_{\text{FeSiO}_3} / a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$ kleiner als 1 sein.

Aus den eigenen Equilibrierungsexperimenten (siehe Tab. 21) ist der Olivin im Bereich $0.5 > x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} > 0.3$ maximal um 2 bis 3 Mol - % eisenreicher als der Pyroxen.

Wenn nun dieser geringe Unterschied dafür verantwortlich ist, daß ab $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = 0.61$ das Gleichgewicht Olivin/Pyroxen/Spinell/ O_2 stabiler wird als das Gleichgewicht Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2 , dann darf $\Delta G_T^O(48)$ tatsächlich nur wenig größer als Null sein und das $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{FeSiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ - Gleichgewicht liegt nur knapp über dem $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffer. Die Steigung der $\log p_{\text{O}_2} - 1/T$ - Geraden bleibt beim Übergang von Gleichgewicht (29) nach (43) im Mischkristallbereich nahezu dieselbe.

Weiterhin kann gefolgert werden, daß unter diesen Umständen eine schwach negative Abweichung oder zumindest ein ideales Verhalten bei den Pyroxenen plausibler erscheint als die relativ großen Abweichungen von K.Kitayama und T.Katsura (1968) und K.Kitayama (1970), die die Gleichgewichtskurven des Systems Olivin/Spinell/Pyroxen/ O_2 zu höheren p_{O_2} hin verschieben würden.

Die Ergebnisse der EMK - Messungen im System Olivin/Pyroxen/Spinell/O₂ sind in der Tab. 23 und Abb. 33 zusammengefaßt.

Tab. 23: Experimentelle Daten aus den EMK - Untersuchungen im System Olivin/Pyroxen/Spinell/O₂.

Ausgangs - zusammen - setzung $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$	T in °C ± 4	- log p _{O₂} ± 0.05	$x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ ± 0.02	Phasen	a _o (Spinell) in Å
0.70	1027	9.37	0.61	OSPM	8.3957(5)
0.65	994	9.76	0.59	OSPM	8.3927(3)
0.65	979	9.99	0.59	OSPM	8.3943(10)
0.75	1045	9.11	0.61	OPM	8.3904(7)
0.75	1025	9.24	0.57	OPM	8.3950(2)
0.60	1034	9.04	0.54	OPM	8.3973(2)
0.60	988	9.45	0.445	OPM	8.3943(2)
0.60	1021	8.97	0.445	OPM	8.3942(2)
0.40	1137	6.98	0.35	OPM	8.3849(5)
0.40	1040	8.05	0.31	OPM	8.3939(10)
0.40	1037	7.99	0.30	OPM	8.3932(5)
0.40	1044	7.60	0.25	OPM	8.3932(5)
0.40	993	8.32	0.25	OPM	8.3932(5)
0.18	1040	5.04	0.08	OPM	8.3922(6)
0.15	1034	4.92	0.07	OPM	8.3916(9)
0.15	1045	4.34	0.06	OPM	8.3906(4)
0.08	1034	3.60	0.04	OPM	8.3893(5)
			x_{FeSiO_3}		
0.50	984	6.64	0.14 ± 0.03	PSM	8.3916(1)
O: Olivin	S: SiO ₂	P: Pyroxen	M: Spinell		

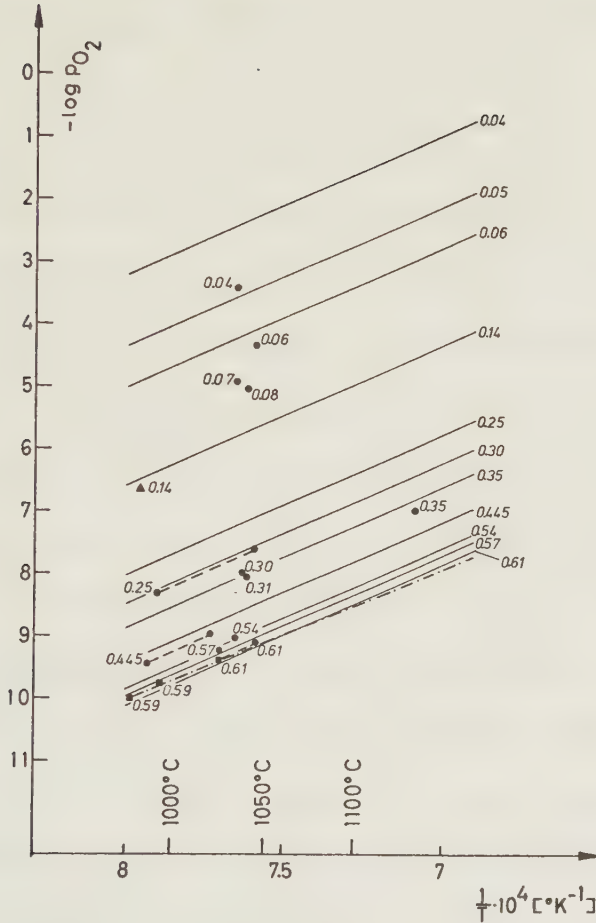


Abb. 33: Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts Olivin/Pyroxen/Spinel/ O_2 im System $MgO - FeO - Fe_2O_3 - SiO_2$ nach eigenen EMK - Messungen

- : Olivin/Pyroxen/Spinel/ O_2
- ▲: Pyroxen/Spinel/ SiO_2 / O_2
- · —: Olivin/Pyroxen/Spinel/ SiO_2 / O_2

Die Zahlen an den Geraden und Meßpunkten geben den Molenbruch $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ an mit Ausnahme des Wertes 0.14, der dem Gleichgewicht Pyroxen/Spinell/ SiO_2/O_2 zuzuordnen ist und den Ferrosilitgehalt angibt.

Die ausgezogenen Geraden wurden wie in der Abb. 28 für das Gleichgewicht Olivin/Magnetit / SiO_2/O_2 berechnet, allerdings wurden jetzt bereits die in Abschnitt G IV, 1 b definierten Fayalitaktivitätswerte berücksichtigt.

Aus der Abb. 33 ist ersichtlich, daß sich das Gleichgewicht Olivin/Pyroxen/Spinell/ O_2 nur in einem relativ schmalen Übergangsbereich ($0.61 \gg x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} \gg 0.54$) noch durch das Gleichgewicht Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2 befriedigend beschreiben läßt, dann aber mit zunehmendem Forsteritgehalt im Olivin stärker davon abweicht.

Die Steigung der Gleichgewichtsgeralen im System Olivin/Pyroxen/Spinell/ O_2 kann derjenigen im System Olivin/Spinell/ SiO_2/O_2 gleichgesetzt werden, wie die Beispiele $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = 0.61, 0.445$ und 0.25 zeigen. Mögliche geringe Unterschiede können wegen der experimentellen Unsicherheiten nicht erfaßt werden.

Die punktiert - gestrichelte Gerade stellt das univariante Gleichgewicht Olivin/Pyroxen/Spinell/ SiO_2/O_2 dar, wie es auf der Basis der 3 Meßpunkte in dieser Arbeit berechnet wurde. Für die Steigung dieser Geraden gilt, daß auf Grund der sehr eng zusammenliegenden Meßpunkte doch größere Abweichungen möglich sind.

Diese 3 Meßpunkte des univarianten Gleichgewichts OSPM in der Tab. 23 sind von besonderer Bedeutung für die folgenden thermodynamischen Berechnungen, da sie Schnittpunkte der OSM - Geraden mit den OPM - Gleichgewichtskurven sind. An den Schnittpunkten sind die Sauerstoffpartialdrucke der beiden Gleichgewichte identisch. Bei bekannter Zusammensetzung und Aktivität der beteiligten Phasen lassen sich daraus die Sauerstoffpartialdrucke $p_{O_2}^+$ des Grundgleichgewichts $Fe_2SiO_4/FeSiO_3/Fe_3O_4/O_2$ gemäß

$$\log p_{O_2} (OSM) = \log p_{O_2} (OPM) = \log p_{O_2}^+ (OPM) + 6 \cdot \log a_{FeSiO_3} - 12 \cdot \log a_{FeSi_{0.5}O_2} + 2 \cdot \log a_{Fe_3O_4} \quad (52)$$

berechnen.

Thermodynamische Daten für dieses Grundgleichgewicht sind erforderlich, um Aussagen über die Spinellaktivitäten bei Mg - reichen Proben machen zu können. Dazu werden neben den im Abschnitt G IV, 1 b berechneten Fayalitaktivitäten auch die Zusammensetzungen der koexistierenden Pyroxene gebraucht. Aus den eigenen Equilibrierungsversuchen mit äquimolaren Oli - vin - Pyroxenmischungen können in Verbindung mit Daten anderer Autoren für den Mg - reichen Teil des Systems und der in Abschnitt G IV, 2a angegebenen Methode zur röntgenographischen Bestimmung von enstatitreichen Pyroxenen folgende Wertepaare als gute Näherung vorgegeben werden:

$x_{Fe_2SiO_4}$	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05
x_{FeSiO_3}	0.58	0.48	0.37	0.28	0.18	0.09	0.05

Die Pyroxenmischkristallreihe wird dabei als ideal angesetzt; dahingehend können die Ergebnisse aus den Untersuchungen von R.H.Nafziger und A.Muan (1967), J.E.Grover und P.M.Orville (1969) und A.Navrotsky (1971) interpretiert werden.

Unter diesen Voraussetzungen lassen sich für die Sauerstoffpartialdrucke des $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{FeSiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ - Puffers nachstehende Werte berechnen:

T in °C	1027	994	979
- log p _{O₂}	10.29	10.75	10.99

Daraus kann folgender Regressionsansatz ermittelt werden:

$$\log p_{\text{O}_2} (43) = - 23659/T + 7.91 \quad (1252 - 1300 \text{ K}) \quad (53)$$

Damit liegt die Pufferkurve Fayalit/Ferrosilit/Magnetit/O₂ in diesem Temperaturbereich durchschnittlich um 0.24 ± 0.02

log - Einheiten oberhalb des Fayalit/Magnetit/SiO₂/O₂ - Gleichgewichts.

In der nachstehenden Tab. 24 werden die Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts (43) von verschiedenen Arbeiten verglichen.

Tab. 24: Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts $6 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 6 \text{ FeSiO}_3$ nach verschiedenen Autoren.

Referenz	Williams (1971)	Nafziger (1973)	eigene Werte
- log p _{O₂} (1160 °C)	8.84	8.51	8.60
- log p _{O₂} (1300 °C)	7.43	7.42	7.13

Die eigenen Werte stammen aus der Extrapolation mit Gleichung (53).

Bei den Werten R.J.Williams (1971) ist zu berücksichtigen, daß er dieses Gleichgewicht durch Kombination der Reaktion (48) mit dem $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffer nach D.R.Wones und M.C.Gilbert (1969) berechnet hat. Dieser liegt um 0.3 log - Einheiten unterhalb des in vorliegender Arbeit durch EMK - Messungen definierten Gleichgewichts (29).

Wird die eigene Fayalitkurve zugrundegelegt, dann ergeben sich durch Kombination mit den Werten von Williams für die Reaktion (48) folgende Sauerstoffpartialdrucke für das Gleichgewicht (43):

T in °C	1000	1100	1200	1300
- log p_{O_2} (Williams korrigiert)	10.55	9.29	8.19	7.24
- log p_{O_2} (eigene Messung)	10.67	9.32	8.15	7.13

Die Übereinstimmung in dieser Form kann als gut bezeichnet werden. Die Abweichungen sind zum großen Teil darauf zurückzuführen, daß in der eigenen Arbeit die Regression über einen sehr kleinen Temperaturbereich durchgeführt werden mußte und dadurch größere Unsicherheiten in der Steigung der Regressionsgeraden möglich sind.

Aus den eigenen Regressionsansätzen für die Gleichgewichte (29) und (43) läßt sich die freie Reaktionsenthalpie für die Reaktion (48) ermitteln. Sie ist mit den entsprechenden Wer -

ten von R.J.Williams (1971), S.Akimoto et al.(1965) und V.A. Kurepin (1970) in Tab. 25 angegeben.

Tab. 25: Freie Enthalpien der Reaktion $1/2 \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 1/2 \text{SiO}_2 = \text{FeSiO}_3$ nach verschiedenen Autoren.

T in °C	979	994	1027	Referenz
$\Delta G_T^O(48)$	527	534	549	Akimoto et al. (1965)
(in cal)	463	470	485	Kurepin (1970)
	390	368	320	Williams (1971)
	257	247	226	eigene Werte

Die freien Reaktionsenthalpien der Gleichung (48) sind in vorliegender Arbeit nur wenig kleiner als die nach den Berechnungen von R.J.Williams (1971). Da es sich dabei sowieso um geringe Energiebeträge in der Größenordnung weniger hundert Kalorien handelt, fallen bereits sehr kleine Fehler bei der experimentellen Bestimmung der beiden Grundgleichgewichtskurven (29) und (43) extrem stark ins Gewicht.

Aus den Sauerstoffpartialdrücken des Grundgleichgewichts Fayalit/Ferrosilit/Magnetit/ O_2 bei Temperaturen zwischen 979 und 1027 °C können die entsprechenden freien Enthalpien des unter Normaldruck instabilen Ferrosilit ermittelt werden, da die dazu notwendigen thermodynamischen Daten für die weiteren beteiligten Phasen zur Verfügung stehen.

Freie Enthalpien der Ferrosilitbildung aus Fe, SiO_2 und O_2

wurden bislang durch Extrapolation von Meßergebnissen mit der α -Funktionsmethode aus Equilibrierungsversuchen im System Pyroxen/SiO₂/Fe/O₂ berechnet bzw. die freie Reaktionsenthalpie der Gleichung (48) aus Hochdruckexperimenten abgeleitet.

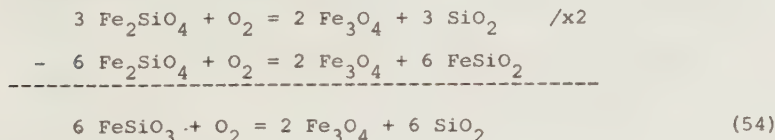
Bei der eigenen Berechnung von $G_T^O(\text{FeSiO}_3)$ wurden für Magnetit und Fayalit die in Abschnitt H korrigierten Werte verwendet. Die daraus resultierenden G_T^O -Werte für Ferrosilit bei zwei Temperaturen des Gleichgewichts OSPM sind mit entsprechenden Daten anderer Autoren in der Tab. 26 angegeben.

Tab. 26: Freie Enthalpiewerte für Ferrosilit nach verschiedenen Autoren.

T in °C	979	1027	Referenz
- $G_T^O(\text{FeSiO}_3)$	335770	338607	Schwab (1968)
(in cal/Mol)	335600	338535	Helgeson et al. (1978)
	335020	338040	eigene Berechnung

Die eigenen Werte sind durchschnittlich um 540 ± 40 cal positiver als die aus der Arbeit von H.C. Helgeson et al. (1978).

Ein weiteres, instabiles Grundgleichgewicht kann durch eine Kombination des Fe₂SiO₄/Fe₃O₄/SiO₂/O₂-Puffers mit dem Gleichgewicht (43) gemäß



berechnet werden.

Die Gleichgewichtssauerstoffpartialdrucke des $\text{FeSiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffers sind nachstehend für die 3 Versuchstemperaturen angegeben:

T in °C	979	994	1027	Referenz
- log p_{O_2}	11.96	11.69	11.12	Williams (1971)
	11.52	11.28	10.74	eigene Werte

Der $\text{FeSiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffer liegt damit durchschnittlich um 0.25 log - Einheiten unterhalb des Fayalit/Magnetit/ SiO_2/O_2 - Puffers.

Wie bereits beim unten besprochenen Gleichgewicht (43) ist die Kurve nach R.J.Williams (1971) auch in diesem Fall annähernd um den Betrag zu niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken hin verschoben, der der Differenz zwischen der $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Kurve nach Wones/Gilbert (1969) und den eigenen Messungen entspricht.

Für das Gleichgewicht PSM liegt aus dem Mischkristallbereich nur ein einziger Meßpunkt vor ($x_{\text{FeSiO}_3} = 0.14 \pm 0.03$); er wurde durch starke Oxidation eines Olivins der Ausgangszusammensetzung $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = 0.5$ erhalten.

Auf der Basis der über Regression berechneten Grundgleichgewichtskurve Fayalit/Ferrosilit/Magnetit/ O_2 lassen sich mit den Werten aus dem Mischkristallbereich (siehe Tab. 23) die Spinellaktivitäten ermitteln. Die Ergebnisse sind in der Tab. 27 zusammengefaßt.

Tab. 27: Spinellaktivitäten der Mischkristallreihe Magnetit - Magnesioferrit, abgeleitet aus den EMK - Messungen im System Olivin/Pyroxen/Spinell/O₂.

$x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$	$a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$	x_{FeSiO_3}	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{+++)$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{+)$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{++)$
0.61	0.64	0.59	0.95	0.97	0.96
0.57	0.60	0.55	0.95	0.967	0.96
0.54	0.575	0.52	0.95	0.966	0.95
0.445	0.49	0.415	0.92	0.97	0.97
0.445	0.49	0.415	0.92	0.97	0.96
0.35	0.395	0.325	0.87 - 0.895	1.00	0.94
0.31	0.35	0.29		0.80	0.79
0.30	0.34	0.28		0.84	0.83
0.25	0.285	0.23		0.74	0.73
0.25	0.285	0.23		0.74	0.74
0.08	0.09	0.075		0.43	0.42
0.07	0.08	0.065		0.41	0.41
0.06	0.07	0.06		0.38	0.38
0.04	0.045	0.04		0.26	0.25
--	--	0.14	0.31	0.46	0.69

+) berechnet über Gleichung (53)

++) berechnet über Gleichung (61)

+++) Werte für $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ nach Speidel/Osborn (1967)

Bis $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.95$ kann die Spinellmischkristallreihe Fe_3O_4 - MgFe_2O_4 nach den eigenen Berechnungen noch als ideal ange - setzt werden. Ab $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.92$ deutet sich eine positive Abweichung an, die sich bis $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.31$ verstärkt. Grundsätzlich muß jedoch berücksichtigt werden, daß bei der Mg - reichsten, bekannten Spinellzusammensetzung $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} =$

0.31 ein Fehler von ± 0.01 in x_{FeSiO_3} bereits eine so große Variationsbreite im resultierenden $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ verursacht, daß es fast keinen Sinn hat, auf dieser Basis hierfür noch Werte anzugeben.

Dasselbe gilt für geringe Unsicherheiten in der Olivinzu - sammensetzung, die mit einem Faktor 12 behaftet sind, und somit gerade bei sehr forsteritischen Zusammensetzungen ($x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} < 0.15$) schwer ins Gewicht fallen, weil sie nicht nur das Ausmaß der Abweichung vom Idealverhalten, sondern bereits den Trend des thermodynamischen Verhaltens nicht mehr erkennen lassen.

Weiterhin erschwert die Tatsache, daß in dem Bereich, wo der Spinell deutlich eisenärmer werden müßte (ab $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = 0.35$), keine Anhaltspunkte über die Zusammensetzung vor - handen sind, eine akzeptable thermodynamische Interpreta - tion.

Im System Olivin/Spinell/SiO₂(Pyroxen)/O₂ wirkt es sich aus - serdem sehr nachteilig aus, daß einer großen Änderung des Eisengehalts in den Silikaten von 100 auf 40 Mol - % Faya - lit bzw. Ferrosilit nur eine geringe Änderung von 100 auf 90 Mol - % Magnetit in der Erzphase gegenübersteht.

Damit wird im experimentell gut beherrschbaren Teil des Systems zwar eine Häufung von sicher auswertbaren Meßpunk - ten, die sehr eng beieinanderliegen, erreicht, aber eine zuverlässige Extrapolation in den intermediären Mischkri - stallbereich hinein nicht ermöglicht.

Aus dieser Sicht muß das System als ungeeignet dafür be -

trachtet werden, um genau Spinellaktivitäten in der Misch - kristallreihe Magnetit - Magnesioferrit abzuleiten und es wird auf die Untersuchungen verwiesen, wo sich Ferrite im Gleichgewicht mit Magnesioiwüstiten befinden. Hier haben Unsicherheiten in der Bestimmung der Phasenzusammensetzung bei weitem nicht so große Auswirkungen wie im vorliegenden Fall.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß eine positive Abweichung vom Raoultischen Gesetz bei Spinellen im Gleichgewicht mit Olivin und Pyroxen wahrscheinlich ist und somit daselbe thermodynamische Verhalten wie im Gleichgewicht mit Magnesioiwüstiten (I.V.Gordeev und Tret'yakov, Y.D. (1963)) vorliegt. Eine Aussage, wie groß das Ausmaß der Abweichung ist, läßt sich jedoch nicht machen, da zusätzliche Informationen über die Zusammensetzung von Spinellen, die mit Silikaten koexistieren, in vorliegender Arbeit nicht erhältlich waren. Der Grund dafür liegt in der Beschaffenheit der Proben für die EMK - Messungen und den Versuchstemperaturen, da eine lockergepackte, aber gut pufferungsfähige Probe einer dichtgesinterten, für Mikrosondenanalyse besser geeigneten vorgezogen wurde.

H Thermodynamische Berechnungen im System Mg - Fe - Si - O

Durch die EMK - Messungen wurden wichtige thermodynamische Daten wie z.B. freie Reaktionsenthalpien erhalten, die im folgenden dazu dienen sollen, für die relevanten Gleichgewichte im System Mg - Fe - Si - O Rechenmodelle zu erstellen. Die Ergebnisse aus vorliegender Arbeit ermöglichen es dabei in erster Linie, unter der Vielzahl der in der Literatur angebotenen thermodynamischen Grunddaten für die einzelnen Komponenten geeignete Werte auszuwählen, sodaß die experimentell gewonnenen Ergebnisse mit den Berechnungen auf der Basis dieser Daten über einen großen Temperaturbereich konsistent sind. Das Problem, das dabei auftritt, ist, daß bei den jeweiligen Gleichgewichten immer mehrere Möglichkeiten der Korrektur gegeben sind, da zumeist vier Phasen daran beteiligt sind. Es erscheint jedoch nicht sinnvoll, Diskrepanzen zwischen Experiment und Berechnung durch gekoppelte Korrekturen an zwei oder drei Komponenten gleichzeitig zu eliminieren. Deshalb wird in vorliegender Arbeit bei einer Reaktionsgleichung immer nur eine Größe entsprechend geändert, während die Daten für die weiteren Phasen als zutreffend angesehen werden. Ausnahmen bilden natürlich die Fälle, wo aus voneinander unabhängigen Reaktionsgleichungen mehrere bereits korrigierte Größen in eine weitere Gleichung eingebracht werden. Generell wird für die Berechnungen vorausgesetzt, daß die verwendeten thermodynamischen Daten für die Elemente Fe und O_2 , wie sie augenblicklich in der Literatur vorliegen, korrekt

sind; diese stimmen in den gängigen Tabellenwerken (R.A.Robie und D.R.Waldbaum (1968), JANAF (1971), R.A.Robie et al. (1978)) innerhalb vernachlässigbarer Schwankungen überein und entsprechen den Werten, die auch von der CODATA (1975/76) empfohlen werden.

An erster Stelle soll die freie Bildungsenthalpie des Magnetits aus den Elementen berechnet werden, die, wie bereits im Abschnitt G III, 1 erwähnt, aus den beiden Stabilitätsgrenzen des Fayalits abgeleitet werden kann. Dies ist eine der wenigen Möglichkeiten, womit bei höheren Temperaturen für das Gleichgewicht $3 \text{ Fe} + 2 \text{ O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ durch eine indirekte Messung thermodynamische Informationen erhalten werden, da dieses Gleichgewicht oberhalb von 580°C nicht mehr stabil und der Temperaturbereich darunter für EMK-Messungen kaum mehr geeignet ist. Um den Anwendungsbereich für die Regressionsgleichung des $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffers zu erweitern, erschien es vernünftig, die eigenen Daten mit jenen von Eugster/Wones (1962), Taylor/Schmalzried (1964) und Kitayama/Katsura (1968) zusammenzufassen. Die daraus abgeleiteten Regressionsansätze für den $\log p_{\text{O}_2}$ und die freie Reaktionsenthalpie sind nachstehend angegeben:

$$\log p_{\text{O}_2} = - 29390/T + 7.55 (\pm 0.03) \quad (800 - 1473 \text{ K}) \quad (55)$$

$$\Delta G_{\text{T}}^{\text{O}} = - 134504 + (34.553 \pm 0.137) \cdot T(\text{K}) \quad (56)$$

Die daraus gemäß $\Delta G_{\text{f,T}}^{\text{O}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = (\Delta G_{\text{T}}^{\text{O}}(29) - 3 \cdot \Delta G_{\text{T}}^{\text{O}}(27))/2$ berechneten freien Bildungsenthalpien des Magnetits sind in der Tab. 28 zum Vergleich mit Werten anderer Autoren angegeben.

Tab. 28: Freie Bildungsenthalpienwerte des Magnetits nach verschiedenen Autoren.

T in °C	$-\Delta G_{f,T}^{\circ +)}$ (Robie et al. (1978), 1 bar)	$-\Delta G_{f,T}^{\circ +)}$ (JANAF (1971))	$-\Delta G_{f,T}^{\circ +)}$ eigene Be - rechnung)
800	183440	184270	181960
900	176270	177040	174780
1000	169110	169810	167590
1100	161940	162590	160410
1150	158360	158980	156820

+) in cal/Mol

Daraus resultiert, daß die freie Bildungsenthalpie des Magnetits nach eigenen Berechnungen um 1510 ± 30 cal/Mol positiver anzusetzen ist als nach dem Tabellenwerk von R.A. Robie et al. (1978) bzw. um 2200 ± 100 cal/Mol als nach den JANAF - Tabellen (1971), um Konsistenz der thermodynamischen Berechnungen für beide Stabilitätsgrenzen des Fayalits zu gewährleisten.

Demgemäß wird die Standardbildungsenthalpie des Magnetits im weiteren mit $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -265150$ cal/Mol berücksichtigt. Für S_{298}° und die c_p - Funktion können dann die Angaben von R.A. Robie et al. (1978) in guter Näherung benutzt werden.

Für die freie Bildungsenthalpie des Magnetits ergibt sich folgende Regressionsgleichung:

$$\Delta G_{f,T}^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -259042 + 71.829 \cdot T \text{ (K)} \quad (800 - 1473 \text{ K}) \quad (57).$$

Im nächsten Schritt wurde dann versucht, für die Komponenten Fayalit und Cristobalit zuverlässige thermodynamische Daten zu erhalten. Dazu eignet sich das Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2/\text{Fe}/\text{O}_2$ am besten, da hier eventuelle Fehler nur mit dem Faktor 1 in die Berechnungen eingehen. Unter der Vielzahl der zur Verfügung stehenden thermodynamischen Werte wurden nachstehende für die Berechnungen ausgewählt:

Fe_2SiO_4 :

$$\Delta H_{f,298}^{\text{O}} = - 353350 \text{ cal/Mol} \quad \text{Robie/Waldbaum (1968)}$$

$$S_{298}^{\text{O}} = 34.7 \text{ cal/Grad.Mol} \quad \text{Robie/Waldbaum (1968)}$$

$$c_p = 35.51 + 0.00936 \cdot T - 670000 \cdot T^{-2} \quad \text{Orr (1953)}$$

(in cal/Grad.Mol) (298 - 1800 K)

SiO_2 (Cristobalit): alle Daten nach Walther/Helgeson (1977)

$$\Delta H_{f,298}^{\text{O}} = - 216755 \text{ cal/Mol}$$

$$S_{298}^{\text{O}} = 10.372 \text{ cal/Grad.Mol}$$

$$c_p = 13.98 + 0.00334 \cdot T - 381000 \cdot T^{-2} \quad (298 - 543 \text{ K})$$

$$c_p = 17.39 + 0.00031 \cdot T - 989000 \cdot T^{-2} \quad (543 - 1800 \text{ K})$$

(in cal/Grad.Mol)

Mit diesen Werten konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den EMK - Messungen und Berechnungen des Gleichgewichts (27) erzielt werden, wie aus der Tab. 29 ersichtlich ist.

Die Abweichung zwischen der gemessenen und thermodynamisch berechneten Kurve beträgt über einen Temperaturbereich von 800 Grad nur ± 500 cal. Dies kann bei freien Reaktionsenthalpien vorliegender Größenordnung als gutes Ergebnis betrachtet werden.

Tab. 29: Experimentell bestimmte und berechnete freie Reaktionsenthalpien des Gleichgewichts $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2/\text{Fe}/\text{O}_2$.

T in K	800	1000	1200	1400	1600
- ΔG_T^O (gemessen)	106862	99951	93040	86130	79219
- ΔG_T^O (berechnet)	107359	100262	92997	85793	78762

Bei der Ermittlung des oberen Fayalitgleichgewichts $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ durch Kombination der freien Bildungsenthalpie des Magnetits mit den berechneten ΔG_T^O - Werten des unteren Fayalitgleichgewichts (Zeile 2 der Tab. 29) ergeben sich je - doch größere Unterschiede zwischen den Ergebnissen aus den EMK - Messungen und der Berechnung, da die Differenz (± 500 cal) zwischen experimentell definierten und berechneten ΔG_T^O - Werten an der unteren Phasengrenze des Fayalits mit dem Faktor 3 eingeht.

Um diese Diskrepanz auf ein Minimum herabzusetzen, wurde der Molwärmenansatz des Fayalits dementsprechend korrigiert und es wird folgender Ansatz vorgeschlagen:

$$c_p(\text{Fe}_2\text{SiO}_4) = 64.331 - 12.99 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3886567 \cdot T^{-2} \quad (58)$$

(298 - 1480 K).

Damit läßt sich im Temperaturbereich von 800 bis 1600 K eine ausgezeichnete Übereinstimmung beider experimentell ermittel - ten und berechneten Fayalitkurven erzielen.

Eine Korrektur von c_p , also einer temperaturabhängigen thermo - dynamischen Größe, war deswegen angebracht, da sich die

ΔG_T^O - Werte von experimenteller und thermodynamisch berechneter Gleichgewichtskurve $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ nicht um einen konstanten Betrag unterschieden, der dann nur die Korrektur von $\Delta H_{f,298}^O(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)$ erforderlich gemacht hätte.

Die Berechnung bzw. die Auswahl thermodynamischer Daten für Ferrosilit erweist sich wesentlich problematischer als für Fayalit. Es steht nur eine geringe Anzahl von Informationen aus einem kleinen Temperaturbereich zur Verfügung, die vor allem das Gleichgewicht $2 \text{Fe} + 2 \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{FeSiO}_3$ bei hohen Temperaturen betreffen. Die wenigen Daten sind in der Tab. 30 zusammengefaßt.

Tab. 30: $\log p_{\text{O}_2}$ - Werte des Gleichgewichts $\text{FeSiO}_3/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ aus verschiedenen Literaturquellen.

T in °C	1154	1204	1250	Referenz
- $\log p_{\text{O}_2}$	12.98	12.30	11.76	Kitayama/Katsura (1968)
	12.33	11.59	10.94	Schwab (1968) berechnet
	13.00	12.40	11.88	Williams (1971)
	--	--	11.65	Nafziger/Muan (1967)
	13.07	12.35	11.74	berechnet aus thermodynamischen Grunddaten (O_2 und Fe von Robie et al. (1978), SiO_2 von Walther/Helgeson (1978), FeSiO_3 von Helgeson et al. (1978))

Aus den eigenen Untersuchungen des Gleichgewichts $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{FeSiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ in Abschnitt G IV, 2 c geht hervor, daß im Temperaturbereich zwischen 979 und 1027 °C die freie Enthalpie des Ferrosilits um 580 bzw. 500 cal/Mol positiver ist als die aus der Arbeit von H.C.Helgeson et al. (1978). Die Temperaturabhängigkeit des Unterschieds im G_T^0 - Wert ist gering und das erfaßte Temperaturintervall zu eng, um alleinig aus diesen Angaben eine Korrektur einer temperaturabhängigen thermodynamischen Größe des Ferrosilits rechtfertigen zu können.

Wie ein Vergleich der $\log p_{\text{O}_2}$ - Werte in der Tab. 30 zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten (K.Kitayama/T.Katsura (1968), R.H.Nafziger/A.Muan (1967), R.J.Williams (1971)) und den berechneten Werten im Temperaturintervall von 1154 bis 1250 °C relativ gut.

In der Tab. 31 sind die Sauerstoffpartialdrucke des $\text{FeSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}/\text{O}_2$ - Puffers zwischen 1000 und 1600 K angegeben, wie sie sich einerseits mit dem experimentell bestimmten Regressionsansatz von R.J.Williams (1971) und andererseits durch Berechnung mit thermodynamischen Grunddaten (siehe Zeile 5 der Tab. 30) ermitteln lassen.

Tab. 31: Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts $2 \text{ Fe} + 2 \text{ SiO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ FeSiO}_3$.

T in K	1000	1200	1400	1600	Referenz
- $\log p_{\text{O}_2}$	20.65	16.39	13.35	11.07	Williams (1971)
	22.09	17.06	13.48	10.78	thermodynamisch berechnet mit Daten wie Zeile 5 in Tab. 30

Man sieht, daß über einen größeren Temperaturbereich betrachtet sich die Steigungen der $\log p_{O_2} - 1/T$ - Geraden doch beträchtlich unterscheiden und nur in einem kleinen Bereich zwischen 1400 und 1500 K die Berechnungen zufriedenstellend mit den Experimenten korreliert werden können.

Die thermodynamischen Werte für Ferrosilit wurden in der Arbeit von H.C.Helgeson et al. (1978) aus Hochdruckversuchen und über die Clausius - Clapeyron - Steigung der Gleichgewichtskurve $Fe_2SiO_4/SiO_2/FeSiO_3$ abgeleitet. Ob diese Daten denjenigen von R.J.Williams (1971) aus Gasequilibrierungsversuchen im System $MgO - Fe - SiO_2 - O_2$ zwischen 900 und 1300 °C vorzuziehen sind oder umgekehrt, ist reine Ermessenssache des jeweiligen Benutzers dieser Daten, da beide Methoden mit für sie charakteristischen Fehlerquellen behaftet sind. So muß im ersten Fall von hohen zu niedrigen Drucken extrapoliert werden, Molvolumina und Entropien bei hohem Druck müssen bekannt sein, die Temperaturmessung ist nicht so exakt wie bei Normaldruck, dafür hat man den Vorteil, daß die reinen Komponenten eingesetzt werden können. Bei den Gasequilibrierungsexperimenten muß dagegen eine zuverlässige Bestimmung der Gaszusammensetzung und der Pyroxenphase gewährleistet sein, da sonst bei der Extrapolation mit der α - Funktionsmethode (siehe S. 84) größere Fehler resultieren.

Um nun über einen größeren Temperaturbereich Übereinstimmung zwischen Experiment und thermodynamischer Berechnung im Fall der Ferrosilitgleichgewichte sicherzustellen, wurden in vor -

liegender Arbeit auf folgende Weise thermodynamische Daten für Ferrosilit ermittelt:

Aus dem Gleichgewicht $\text{FeSiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ können durch Kombination mit dem $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ - Puffer die Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts $\text{FeSiO}_3/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ berechnet werden, zumindest für die 3 Temperaturen des Gleichgewichts OSPM (siehe Tab. 23, S.146). Mit diesen Werten wurde zusammen mit den Angaben von K.Kitayama und T.Katsura (1968) und R.H. Nafziger und A.Muan (1967) eine Regression durchgeführt, die folgende Gleichung ergibt:

$$\log p_{\text{O}_2} = - 29060/T + 7.375 \quad (\pm 0.03) \quad (59)$$

(1252 - 1523 K).

Aus der Differenz zwischen der daraus resultierenden Puffergeraden und der berechneten Kurve auf der Basis des $\Delta H_{f,298}^{\text{O}}$ - Wertes von Ferrosilit nach H.C.Helgeson et al. (1978) konnten die erforderlichen Korrekturen durchgeführt werden und es ergibt sich demgemäß für die Molwärme $c_p(\text{FeSiO}_3)$ ein neuer Ansatz:

$$c_p(\text{FeSiO}_3) = 59.663 - 19.929 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4884999 \cdot T^{-2} \quad (60)$$

(298 - Smp.)

Für alle weiteren Berechnungen wurde für Ferrosilit der S_{298}^{O} - und $\Delta H_{f,298}^{\text{O}}$ - Wert obiger Autoren übernommen.

In der Tab. 32 sind die Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts $\text{FeSiO}_3/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ aus eigener Berechnung und anderen Literaturquellen angegeben.

Tab. 32: Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts $\text{FeSiO}_3/\text{Fe/SiO}_2/\text{O}_2$ nach dieser und anderen Arbeiten.

T in K	1000	1200	1400	1600	Referenz
- log p_{O_2}	21.78	16.50	12.75	9.96	Schwab (1968)
	20.65	16.39	13.35	11.07	Williams (1971)
	22.08	17.02	13.42	10.74	berechnet mit thermodyn. Grunddaten (siehe Zeile 5 der Tab.30)
	21.68	16.84	13.38	10.79	berechnet mit Gleichung (59)
	21.68	16.84	13.38	10.79	berechnet mit thermodynamischen Grunddaten, korrigierter c_p - Wert des FeSiO_3

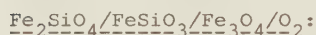
Die Übereinstimmung der eigenen berechneten Daten nach der Korrektur der Molwärme des Ferrosilits mit den Werten aus der Regression auf der Basis der Experimente ist hervorragend. Für Ferrosilit sind die G_T^{O} - Werte aus eigenen Berechnungen zum Vergleich mit jenen anderer Autoren in der Tab.33 angegeben.

Tab. 33: Freie Enthalpiewerte von Ferrosilit nach verschiedenen Autoren.

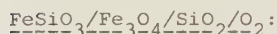
T in K	1000	1200	1400	1600	Referenz
- G_T^{O}	320520	332200	345000	--	Olsen/Fuchs (1967)
(in cal/Mol)	321685	332960	344775	357820	Schwab (1968)
	--	--	344570	358160	Griffiths et al. (1972)
	321015	332425	344900	358333	Helgeson et al. (1978)
	320109	331906	344787	358509	eigene Berechnung

Mit dem Regressionsansatz (59) für den $\text{FeSiO}_3/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffer lassen sich durch entsprechende Kombination mit den Fayalitgleichgewichten (27) und (29) die anderen Ferrosilit - grundgleichgewichte und die Reaktion (48) berechnen.

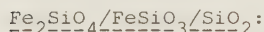
Für deren Sauerstoffpartialdrucke bzw. die Gleichgewichtskonstante (48) ergeben sich folgende Funktionen:



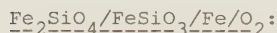
$$\log p_{\text{O}_2} = - 24046/T + 8.217 \quad (1000 - 1600 \text{ K}) \quad (61)$$



$$\log p_{\text{O}_2} = - 26024/T + 9.263 \quad (1000 - 1600 \text{ K}) \quad (62)$$



$$\log K = - 165/T + 0.087 \quad (1000 - 1600 \text{ K}) \quad (63)$$

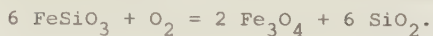


$$\log p_{\text{O}_2} = - 29719/T + 7.72 \quad (1000 - 1600 \text{ K}) \quad (64)$$

In den Tab. 34 bis 37 werden die eigenen Werte dieser Gleichgewichte mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen.

Zur Demonstration der hervorragenden Übereinstimmung zwischen eigenen berechneten (c_p von Fe_2SiO_4 und FeSiO_3 korrigiert !) und experimentell bestimmten Werten nach Gleichung (61) bis (64) sind erstere mit in den Tabellen angegeben.

Tab. 34: Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts



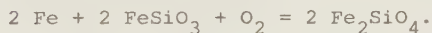
T in K	1000	1200	1400	1600	Referenz
- log p _{O₂}	17.27	14.06	11.67	9.76	Schwab (1968)
	15.56	12.53	10.54	9.16	Shinno (1968)
	17.73	12.95	9.54	6.99	Williams (1971)
	16.76	12.42	9.32	7.00	nach Glch. (62)
	16.76	12.43	9.31	7.00	berechnet mit korrigierten Daten

Tab. 35: Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts



T in K	1000	1200	1400	1600	Referenz
- log p _{O₂}	15.74	11.93	9.22	7.18	Williams (1971)
	15.83	11.82	8.96	6.81	nach Glch. (61)
	15.79	11.80	8.97	6.81	berechnet mit korrigierten Daten

Tab. 36: Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts



T in K	1000	1200	1400	1600	Referenz
- log p _{O₂}	21.31	16.73	13.46	11.00	Williams (1971)
	21.99	17.04	13.50	10.85	nach Glch. (64)
	22.00	17.05	13.50	10.85	berechnet mit korrigierten Daten

Tab. 37: Freie Reaktionsenthalpien des Gleichgewichts



T in K	1000	1200	1400	1600	Referenz
ΔG_T^O	414	504	594	684	Akimoto et al. (1965)
	350	440	530	620	Kurepin (1970)
	760	467	174	-119	Williams (1971)
	357	277	198	118	nach Glchg. (63)
	368	288	181	114	berechnet mit korrigierten Daten

Für die Berechnungen im Mischkristallbereich werden nun noch die $\Delta H_{f,298}^O$ -, S_{298}^O - und c_p - Werte für die magnesiumhaltigen Endglieder der drei Mischkristallreihen Olivin, Pyroxen und Spinell benötigt.

Thermodynamische Daten von Forsterit und Enstatit stehen zahlreich zur Verfügung, wie die Tab. 38 zeigt.

Die Angaben unterscheiden sich beim Forsterit um 1.9 kcal/Mol bzw. beim Enstatit um maximal 1.6 kcal/Mol.

Um nun geeignete Werte auswählen zu können, wurden die Ergebnisse aus den Untersuchungen von G.Róg et al. (1974) herangezogen.

Tab. 38: Thermodynamische Daten von Forsterit und Enstatit aus verschiedenen Literaturquellen.

Forsterit

$-\Delta H_{f,298}^0$	S_{298}^0	$-\Delta G_{f,298}^0$	$-\Delta S_{f,298}^0$	Referenz
520370	22.75	491938	95.36	Robie/Waldbaum (1968)
519000				King et al. (1967)
520300	22.74	491858	95.395	JANAF (1971)
		490760		Naumov et al. (1971) ⁺
		491068		Nesbitt (1973) ⁺⁺
519730	22.75	491302	95.362	Hemley et al. (1977)
518730	22.75	490278	95.43	Robie et al. (1978) (Druck : 1 bar)
520000	22.75	491564	95.375	Helgeson et al. (1978)

Enstatit

370140	16.22	349394	69.584	Robie/Waldbaum (1968)
370200	16.2	349442		JANAF (1971)
369350		348604		Nesbitt (1973) ⁺⁺
371586		350840		Naumov et al. (1971) ⁺
369810		349050		Newton et al. (1974)
369700	16.22	348955	69.584	Hemley et al. (1977)
369920	16.22	349160	69.63	Robie et al. (1978) (Druck : 1 bar)
369686	16.2	348930	69.616	Helgeson et al. (1978)

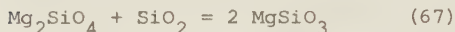
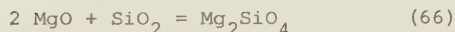
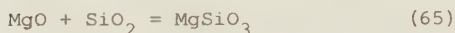
⁺) in Y.Tardy und R.M.Garrels (1977)

⁺⁺) in Chao - Hsia Chen (1975)

$\Delta H_{f,298}^0$ und $\Delta G_{f,298}^0$ in cal/Mol

S_{298}^0 und $\Delta S_{f,298}^0$ in cal/Grad.Mol

Diese Autoren bestimmten elektrochemisch die freien Enthalpien folgender Reaktionen:



Um Konsistenz zwischen ihren experimentellen Ergebnissen und den eigenen Berechnungen der Gleichgewichte (65) bis (68) zu erzielen, braucht bei vorgegebenen thermodynamischen Grunddaten von MgO und SiO₂ (Cristobalit) nur die Standardbildungsenthalpie des Forsterits nach Robie/Waldbaum (1968) um 270 cal/Mol positiver angesetzt werden, wenn auch die Enstatitdaten nach diesen Autoren benutzt werden.

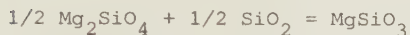
Mit den nun vorhandenen thermodynamischen Grunddaten von Fe₂SiO₄, Mg₂SiO₄, MgSiO₃ und FeSiO₃ lassen sich die freien Reaktionsenthalpien des Austauschgleichgewichtes (45) ermitteln. Die Ergebnisse sind in der Tab. 39 angegeben.

Tab. 39: Freie Reaktionsenthalpien des Gleichgewichts



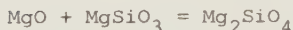
T in K	1000	1200	1400	1600	Referenz
- ΔG_T^0	1300	1000	700	400	Kurepin (1970)
(in cal)	1219	1125	1031	937	Matsumoto (1970)
	293	128	- 37	- 200	Williams (1971)
	975	1000	1000	--	berechnet nach Daten von Helgeson et al. (1978)
	1358	1083	772	499,	eigene Berechnung

Die eigenen Berechnungen stimmen gut mit denjenigen von T. Matsumoto (1970) und V.A.Kurepin (1970) überein; ersterer hat mit thermodynamischen Daten von K.K.Kelley (1962) das Austauschgleichgewicht (45) durch Kombination folgender zwei Reaktionen berechnet:



Berücksichtigt man jedoch, daß im System $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ nur eine schwach positive Abweichung von der Idealität (siehe Abschnitt G IV, 1 b) vorliegt und der Eisengehalt von koexistierenden Olivinen und Pyroxenen sich nur geringfügig unterscheidet, dann sind die Werte nach R.J.Williams (1971) in der Tab. 39 zutreffender und die eigenen zu negativ.

Daraus resultiert, daß mit der vorgenommenen Änderung am Standardbildungsenthalpiewert des Forsterits nach Robie/Waldbaum (1968) in die falsche Richtung korrigiert worden ist und eine Änderung des betreffenden Enstatitwerts nach diesen Autoren eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen Berechnung und experimentellen Ergebnissen aus der Verteilung von Mg und Fe zwischen beiden koexistierenden Silikatphasen bringt. Daraus kann weiterhin die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die freien Enthalpiewerte der Reaktion



aus den Messungen von G.Rög et al. (1974) um zirka 600 cal zu positiv sind.

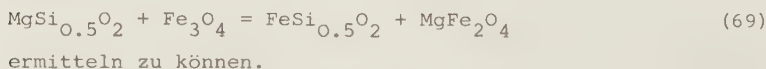
Somit muß der $\Delta_{\text{H}_f^{\text{O}}}$, 298 - Wert von Enstatit nach Helgeson et al.

(1978) bzw. der von W.Nesbitt (1973) vorgeschlagene als zu -
treffender betrachtet werden. Mit letzterem Wert ergeben
sich dann folgende freie Reaktionsenthalpiewerte für das
Gleichgewicht (45):

T in K	1000	1200	1400	1600	Referenz
- $\Delta G_T^O(45)$ (in cal)	561	286	- 26	-300	eigene Berechnung mit Daten für En- statit nach Nesbitt (1973) und Forste- rit nach Robie/ Waldbaum (1968)
	- 73	282	628	959	berechnet mit Da- ten nach Schwab (1968)

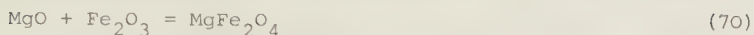
Für die weiteren Berechnungen werden die Forsteritdaten nach
R.A.Robie und D.R.Waldbaum (1968), $c_p(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ nach R.L.Orr
(1953) und für Enstatit der $\Delta H_{f,298}^O$ - Wert von W.Nesbitt
(1973), S_{298}^O nach R.A.Robie und D.R.Waldbaum und $c_p(\text{MgSiO}_3)$
nach K.K.Kelley (1962) benutzt.

Die letzte Verbindung, die noch im System Mg - Fe - Si - O
bei den vorliegenden Berechnungen benötigt wird, ist das
zweite Endglied der Spinellmischkristallreihe, Magnesiofer-
rit MgFe_2O_4 . Thermodynamische Daten dieser Verbindung sind
erforderlich, um die Gleichgewichtskonstante der Austausch -
reaktion



In der Literatur liegen bislang nur wenige Daten vor. Deshalb

wurde versucht, über die Reaktion



die G_T^O - Werte von MgFe_2O_4 zu berechnen.

Freie Reaktionsenthalpien des Gleichgewichts (70) sind in den Arbeiten von O.Werber (1955), A.S.Bereschnoi (1962) und V.J.D.Tretjakow und H.Schmalzried (1965) vorzufinden und in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Tab. 40: Freie Reaktionsenthalpie des Gleichgewichts
 $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{MgFe}_2\text{O}_4$ nach verschiedenen Autoren.

T in K	1000	1200	1400	1600	Referenz
- ΔG_T^O	4850	5280	5710	6140	Werber (1955)
(in cal)	4260	4420	4130	4010	Bereschnoi (1962)
	5430	5365	5302	5238	Tretjakow/Schmalzried (1965)

In vorliegender Arbeit wurden die Werte von O.Werber (1955) bevorzugt, da sie mit den Ergebnissen von Tretjakow/Schmalzried (1965) noch besser übereinstimmen als diese mit den Daten von Bereschnoi (1962). Die Unterschiede in den Angaben der beiden erstgenannten Arbeiten betragen immerhin noch zwischen 600 und - 900 cal in der freien Reaktionsenthalpie. Zur Berechnung der G_T^O - Werte des Magnesioferrits werden weiterhin die G_T^O - Werte des Hämatits benötigt. Diese können aus dem Gleichgewicht $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{O}_2$ ermittelt werden. Zu grundgelegt wird dabei die Regressionsgleichung nach J.L. Haas (1963), dessen Werte mit den eigenen EMK - Messungen

dieses Puffers bestätigt wurden und auch mit den Berechnungen von R.G.Schwab (1968) vortrefflich übereinstimmen.

Da bereits die Magnetitwerte korrigiert worden sind, ergeben sich auch dementsprechend neue Daten für Hämatit, die in der Tab. 41 mit den Werten anderer Autoren verglichen werden.

Tab. 41: Freie Enthalpiewerte von Hämatit Fe_2O_3 nach verschiedenen Autoren.

T in K	1000	1200	1400	1600	Referenz
- G_T^O	233715	246455	260331	275185	JANAF (1971)
(in cal/	233466	246198	260064	274900	Robie et al. (1978)
Mol)	234200	246920	260775	275610	Helgeson et al. (1978)
	232333	245195	259164	274014	eigene Berechnung

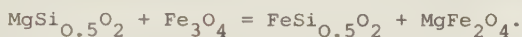
Mit den thermodynamischen Daten von MgO nach R.A.Robie et al. (1978) ergeben sich die in der Tab. 42 angeführten freien Enthalpiewerte für Magnesioferrit MgFe_2O_4 :

Tab. 42: Freie Enthalpiewerte von MgFe_2O_4 nach verschiedenen Autoren.

T in K	1000	1200	1400	1600	Referenz
- G_T^O	391742	408870	427493	447397	Robie (1966), Kelley (1962)
(in cal/	391770	408850	427490	447410	Robie et al. (1978)
Mol)	392717	410171	429152	449374	eigene Berechnung

Unter Verwendung der in vorliegender Arbeit definierten thermodynamischen Größen für Forsterit, Fayalit, Magnetit und Magnesioferrit resultieren für die Austauschreaktion (69) die in der Tab. 43 angegebenen freien Reaktionsenthalpiewerte.

Tab. 43: Freie Enthalpiewerte für die Austauschreaktion



T in K	1000	1200	1400	1600	Referenz
ΔG_T^0	7185	7500	7830	8179	eigene Berechnung

(in cal)

Wie vortrefflich die Berechnungen und die experimentellen Ergebnisse übereinstimmen zeigt sich, wenn mit den Werten aus Speidel/Osborn's Arbeit (1967) für die Olivin - und Spinellzusammensetzung unter Zugrundelegung der Olivinaktivitäten aus Abschnitt G IV. 1 b die freie Enthalpie des Austauschgleichgewichts (69) berechnet wird.

T in K	$x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$	$a_{\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_2}$	$\Delta G_T^0(69)$
1353	0.56	0.95	0.595	0.485	7370
1398	0.58	0.95	0.61	0.47	7460
1438	0.38	0.93	0.43	0.65	8570
1513	0.46	0.92	0.505	0.575	7735

Daß der berechnete Wert bei 1438 K etwas abweichend ist, liegt daran, daß der Magnetitgehalt im Spinell wahrscheinlich zu hoch analysiert worden ist, da mit dem eisenreichen Olivin $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = 0.46$ bereits ein magnesioferritreicher Spinell koexistiert. Wird im Fall $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = 0.38$ der Magnetitwert auf $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.91$ korrigiert, dann ergibt sich ein $\Delta G_{1438}^0 = 7790$ cal. Sicherlich spielt die wahrscheinlich schwach positive Abweichung vom Idealverhalten bei der Spinellmischkristallreihe ab $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0.95$ auch noch eine zusätzliche Rolle und beeinflusst die Ergebnisse der Berechnungen bei Mg-reicheren Zusammensetzungen.

Unter diesem Gesichtspunkt kann die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment als sehr gut betrachtet werden; die Unterschiede sind in allen Fällen kleiner als 500 cal.

Abschließend sind für alle hier behandelten Gleichgewichte die Regressionsansätze für die Sauerstoffpartialdrucke bzw. Gleichgewichtskonstanten angegeben, wie sie auf der Basis der Ergebnisse dieser Arbeit vorgeschlagen werden:

Olivin/Spinell/SiO₂/O₂:

$$\log p_{\text{O}_2} = - 25035/T + 8.74 - 6 \cdot \log a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2} + 2 \cdot \log a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$$

Olivin/Fe/SiO₂/O₂:

$$\log p_{\text{O}_2} = - 29390/T + 7.55 + 2 \cdot \log a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2}$$

Pyroxen/Spinell/SiO₂/O₂:

$$\log p_{\text{O}_2} = - 26024/T + 9.263 - 6 \cdot \log x_{\text{FeSiO}_3} + 2 \cdot \log a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$$

Pyroxen/Fe/SiO₂/O₂:

$$\log p_{O_2} = - 29060/T + 7.375 + 2 \cdot \log x_{FeSiO_3}$$

Olivin/Pyroxen/Spinell/O₂:

$$\log p_{O_2} = - 24046/T + 8.217 - 12 \cdot \log a_{FeSi_{0.5}O_2} + 6 \cdot \log x_{FeSiO_3} + 2 \cdot \log a_{Fe_3O_4}$$

Fe/Fe₃O₄/O₂:

$$\log p_{O_2} = - 28301/T + 7.847$$

Olivin/Pyroxen/Fe/O₂:

$$\log p_{O_2} = - 29719/T + 7.72 + 4 \cdot \log a_{FeSi_{0.5}O_2} - 2 \cdot \log x_{FeSiO_3}$$

FeSi_{0.5}O₂/Si_{0.5}O/FeSiO₃:

$$\log K = - 165/T + 0.087$$

MgSi_{0.5}O₂/Fe₃O₄/FeSi_{0.5}O₂/MgFe₂O₄:

$$\log K = - 1209/T + 0.3596 \quad (\pm 0.001)$$

MgSi_{0.5}O₂/FeSiO₃/FeSi_{0.5}O₂/MgSiO₃:

$$\log K = - 440/T + 0.316 \quad (\pm 0.001)$$

Für alle hier berechneten Silikatgrundgleichgewichte und den Fe/Fe₃O₄/O₂ - Puffer sind die $\log p_{O_2} - 1/T$ - Geraden in der Abb. 34 dargestellt. Die Kurven wurden mittels der entsprechenden Regressionsgleichungen bis zu 800 K extrapoliert; für Temperaturen unterhalb 1000 K sind diese Geraden jedoch als Näherungsform zu betrachten, da eine Krümmung, wenn auch

nur schwach, wegen Phasentransformationen und Änderungen der Molwärmefunktionen über einen so großen Temperaturbereich nicht ausgeschlossen werden kann.

Wie brauchbar diese Extrapolationen trotzdem sind, zeigt sich bei der Berechnung der Temperatur des invarianten Gleichgewichts $\text{Fe/FeO/Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$. Wird die eigene Regressionsgleichung für den $\text{Fe/Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ - Puffer mit dem Ansatz von Darken/Gurry (1945) für das Gleichgewicht $\text{FeO/Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ kombiniert, dann ergibt sich eine Temperatur von 567°C für den Schnittpunkt beider Gleichgewichtskurven. Dieser Wert ist nicht allzuweit von dem Literaturwert (580°C) entfernt.

In der Tab. 44 sind sämtliche in dieser Arbeit verwendeten thermodynamischen Grunddaten der betreffenden Verbindungen angegeben sowie in der Tab. 45 die freien Enthalpien dieser Verbindungen bei Temperaturen zwischen 1000 und 1600 K.

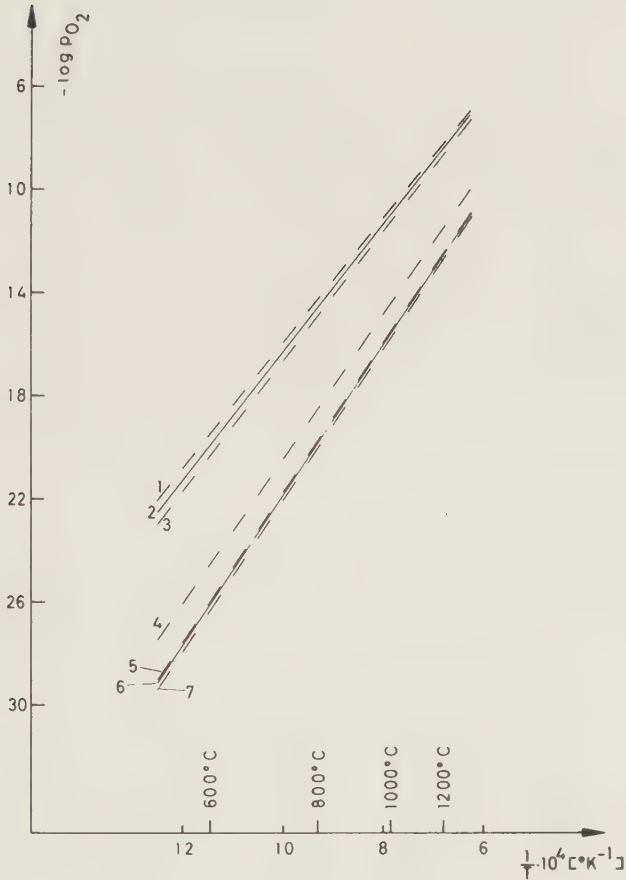


Abb. 34: Sauerstoffpartialdrucke der in vorliegender Arbeit berechneten Silikatgrundgleichgewichte und des $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ - Puffers.

1: $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{FeSiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$

5: $\text{FeSiO}_3/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$

2: $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$

6: $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$

3: $\text{FeSiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{O}_2$

7: $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{FeSiO}_3/\text{Fe}/\text{O}_2$

4: $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$

— : stabiles Gleichgewicht

- - : nicht stabil bei 1 atm

Tab. 44: Thermodynamische Grunddaten der in dieser Arbeit vorkommenden Verbindungen.

	$-\Delta H_f^0, 298$ (in cal/Mol)	S_{298}^0 (in Cl)	$c_p = f(T)$ (in cal/Grad.Mol)	Temperatur - bereich in K	Referenz
Fe	--	6.52	siehe Robie et al. (1978)	298 - 1800	Robie et al. (1978)
Fe ₃ O ₄	265150	34.93	$- 850.38 + 80 \cdot T^{0.5} - 2.2249 \cdot T + 0.6068 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 +$ $+ 3.4113 \cdot 10^{-4} \cdot T^{-1}$ $23.141 + 1.2603 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1.3483 \cdot 10^7 \cdot T^{-2}$	298 - 848	eigener Wert Robie et al. (1978)
FeSiO ₃	285625	22.6	$59.663 - 19.929 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4884999 \cdot T^{-2}$	848 - 1600	Robie et al. (1978)
Fe ₂ SiO ₄	353530	34.7	$64.331 - 12.99 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3886567 \cdot T^{-2}$	298 - 1600	Helgeson et al. (1978) eigene Funktion
MgSiO ₃	369350	16.22	$24.55 + 4.74 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.28 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	298 - 1600	Robie/Waldbaum (1968) eigene Funktion
Mg ₂ SiO ₄	520370	22.75	$35.81 + 6.54 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8.52 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	298 - 1600	Hesbitt (1973) Robie/Waldbaum (1968)
MgO	143760	6.44	$15.5858 - 0.3035 \cdot 10^{-3} \cdot T - 92.552 \cdot T^{-0.5} -$ $- 1.1038 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	298 - 1800	Robie/Waldbaum (1968) Orr (1953)
O ₂	--	49.03	$11.548 - 1.6523 \cdot 10^4 \cdot T - 1.0054 \cdot 10^2 \cdot T^{-0.5} +$ $+ 11.9319 \cdot 10^4 \cdot T^{-2}$	298 - 1800	Robie et al. (1978)
SiO ₂ (Crist.)	216755	10.372	$13.98 + 3.34 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.81 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ $17.39 + 0.31 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9.89 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	298 - 543 543 - 1800	Walther/Helgeson (1977)

Tab. 45: Freie Enthalpien der in vorliegender Arbeit vorkommenden Elemente und Verbindungen.

	T in K	1000	1200	1400	1600	Referenz
$-G_T^0$ (in cal/Mol)						
Fe	10099	13534	17308	21335	Robie et al. (1978)	
Fe ₂ O ₃	232333	245195	259164	274014	eigene Berechnung	
Fe ₃ O ₄	323096	342634	363763	386149	eigene Berechnung	
Fe ₂ SiO ₄	406962	424549	443679	464075	eigene Berechnung	
FeSiO ₃	320109	331906	344787	358509	eigene Berechnung	
MgFe ₂ O ₄	392717	410171	429152	449374	eigene Berechnung	
MgO	155534	159696	164278	169220	Robie et al. (1978)	
Mg ₂ SiO ₄	560573	574624	590116	606883	Robie/Waldbaum (1968)	
MgSiO ₃	397476	407230	417979	429613	ΔH_{298}^0 von Nesbitt (1973) weitere Werte von Robie/ Waldbaum (1968)	
O ₂	52793	64594	76679	89014	Robie et al. (1978)	
SiO ₂ (Cristobalit)	233992	239839	246257	253172	Walther/Helgeson (1978)	

Diskussion der thermodynamischen Berechnungen

Mit den hier vorgeschlagenen thermodynamischen Grunddaten für die im System Mg - Fe - Si - O relevanten Verbindungen (siehe Tab. 44) wird gewährleistet, daß im Temperaturbereich von 1000 bis 1600 K und darüber hinaus zwischen experimentellen Ergebnissen und Berechnung auf der Basis dieser Daten für die hier behandelten Gleichgewichte gute Übereinstimmung herrscht.

Man kann nun berechtigt argumentieren, daß die hier verwendeten thermodynamischen Daten der einzelnen Komponenten, abgesehen von Fe und O_2 , wahllos aus dem in der Literatur vorhandenen Angebot herausgegriffen wurden wie z.B. die Standardbildungsenthalpie des Ferrosilits nach H.C.Helgeson et al. (1978), obwohl andere Werte dafür ebenfalls zur Verfügung standen, die bis zu 3 kcal negativer sind.

Am Endergebnis hätte es jedoch nichts geändert, wenn für Ferrosilit die Standardbildungsenthalpie nach R.G.Schwab (1968) herangezogen worden wäre. Da sich damit die Steigung der berechneten $FeSiO_3/Fe/SiO_2/O_2$ - Kurve etwas geändert hätte, hätte sich dann nur ein anderer Molwärmenansatz als (60) ergeben, um Konsistenz zwischen Berechnung und Experiment zu gewährleisten, was ein Ziel dieser Arbeit war. Dasselbe gilt natürlich auch im Fall der Fayalitdaten.

Es sind also nicht die Relativwerte der einzelnen Komponenten interessant, sondern es ist nur wesentlich, daß für die hier angegebenen Temperaturbereiche berechnete und experimentell

ermittelte freie Reaktionsenthalpien der jeweiligen Gleichgewichte übereinstimmen.

Für die Ermittlung thermodynamischer Grunddaten einer Verbindung aus den hier behandelten Gleichgewichten muß auf jeden Fall von den weiteren, beteiligten Phasen (Fe , SiO_2 , O_2) die Korrektheit der thermodynamischen Grunddaten vorausgesetzt werden, wobei nur für Fe und O_2 in der gesamten thermodynamischen Literatur innerhalb der erforderlichlich kleinen Fehlergrenzen Übereinstimmung herrscht.

Die einzigen Absolutwerte sind die freien Bildungsenthalpien von Magnetit (siehe Tab. 28), die alleinig von der Exaktheit der EMK - Messungen beider Fayalitgrundgleichgewichte abhängig sind.

Wie hervorragend die Berechnungen mit den hier vorgeschlagenen thermodynamischen Daten (Tab. 45) und die Experimente übereinstimmen, ist aus den Tab. 34 bis 37 ersichtlich, während frühere Modellberechnungen doch meistens große Abweichungen oder Konsistenz nur in sehr begrenzten Temperaturbereichen aufweisen. Die Unterschiede zwischen Berechnungen mit den G_T^O - Werten der Tab. 45 und den eigenen Regressionsgleichungen, die auf experimentellen Ergebnissen beruhen, betragen maximal $0.04 \log$ - Einheiten im Fall des Gleichgewichts $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{FeSiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ bei 1000 K. Für die freie Reaktionsenthalpie ergibt sich daraus eine Differenz von nur 183 cal, was einer Unsicherheit von 30 cal/Mol im G_T^O - Wert des Fayalits oder Ferrosilits entspricht.

Bei einem Vergleich der ΔG_T^O - Werte des Gleichgewichts $1/2 \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 1/2 \text{SiO}_2 = \text{FeSiO}_3$ (siehe Tab. 37) kann man feststellen, daß den eigenen Werten nach zu urteilen der Ferrosilit mit zunehmender Temperatur stabiler wird. Die Änderung über einen Temperaturbereich von 600 Grad beträgt knapp 240 cal (nach Gleichung (63)).

Damit koexistiert nach eigenen Berechnungen bei Normaldruck Ferrosilit neben Fayalit und Cristobalit bei einer Temperatur von 1623 °C.

Hochdruckexperimente von D.H.Lindsley (1965) und D.Smith (1969) haben jedoch gezeigt, daß das Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2/\text{FeSiO}_3$ bei Normaldruck nur bei extrem tiefen Temperaturen (nahe absolut Null oder noch darunter) stabil wird. Bei den Berechnungen in vorliegender Arbeit muß aber folgendes berücksichtigt werden:

Die eigenen ΔG_T^O - Werte des Gleichgewichts (48) sind durch Kombination des $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Gleichgewichts mit dem $\text{FeSiO}_3/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffer ermittelt worden. Für die Regressionsgleichung des letztgenannten Puffers sind neben den eigenen Werten auch die von K.Kitayama und T.Katsura (1968) und R.H.Nafziger und A.Muan (1967) verwendet worden. Daraus resultiert für dieses Gleichgewicht eine etwas flachere Steigung als für den $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffer. Wird nur der Wert von Nafziger/Muan bei 1250 °C neben den eigenen Daten benutzt, dann ergibt sich folgende Regressionsgleichung für den $\text{FeSiO}_3/\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffer:

$$\log p_{\text{O}_2} = - 29433/T + 7.67 .$$

Beide Pufferkurven schneiden sich dann bei 358 K, d.h. die Steigung des Ferrosilitgleichgewichts ist jetzt etwas zu steil. Das bedeutet, daß der Sauerstoffpartialdruck des $\text{FeSiO}_3/\text{Fe/SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffers bei 1250 °C zwischen den Angaben von Nafziger/Muan (1967) und Kitayama/Katsura (1968) liegen muß, damit Konsistenz zwischen den Ergebnissen aus den Hochdruckexperimenten und EMK - Messungen vorhanden ist.

Wird bei dieser Temperatur der $\log p_{\text{O}_2} = - 11.66$ gesetzt, dann ergibt sich für die Koexistenz von $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{FeSiO}_3/\text{SiO}_2$ eine Temperatur von - 492 K, ein Wert, der aus der Sicht der Hochdruckexperimente als akzeptabel erscheint.

Demnach zu urteilen liegen die Sauerstoffpartialdrucke aus den Gasequilibrierungsexperimenten von Kitayama/Katsura (1968), die Autoren definierten die Gaszusammensetzung mit einem Festelektrolyten, bei etwas zu niedrigen Werten, was den Unsicherheiten in der Pyroxen - und Gaszusammensetzungsbestimmung und damit bei der Extrapolation mit der α - Funktionsmethode zuzuschreiben ist.

Diese Erklärung wird wahrscheinlich von den Vertretern der Hochdruckexperimente bereitwillig akzeptiert werden. Die Konsequenz einer steileren Steigung der $\log p_{\text{O}_2} - 1/T$ - Geraden des Gleichgewichts $\text{FeSiO}_3/\text{Fe/SiO}_2/\text{O}_2$ und damit des Schnittpunkts mit dem $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe/SiO}_2/\text{O}_2$ - Puffer bei niedrigen Temperaturen ist allerdings, daß auf Grund der thermodynamischen Beziehungen im System Mg - Fe - Si - O im Mischkristallbereich das Gleichgewicht Olivin/Spinell/Pyroxen/ O_2 bei tiefen Temperaturen stabiler sein müßte als das Gleichgewicht

Olivin/Spinell/SiO₂/O₂. Dagegen sprechen aber sämtliche Ergebnisse aus den EMK - Messungen dieser Arbeit, in welchen gerade das Umgekehrte der Fall ist.

Somit bleiben nur zwei Möglichkeiten zur Klärung dieser Diskrepanz:

1. Die Extrapolation aus den Hochdruckversuchen ist nicht korrekt.

Um eine flachere Steigung der $\log p_{O_2} - 1/T$ - Geraden des FeSiO₃/Fe/SiO₂/O₂ - Puffers und einen Schnittpunkt mit dem Fe₂SiO₄/Fe/SiO₂/O₂ - Gleichgewicht bei hohen Temperaturen ableiten zu können, müßte die dp/dT - Kurve des Gleichgewichts Fe₂SiO₄/SiO₂/FeSiO₃ negativ sein. Dies setzt jedoch so große Fehler in der Temperatur - und Druckbestimmung in den Hochdruckuntersuchungen von Lindsley (1965), Akimoto et al. (1965) und Smith (1969) voraus, daß dies als unwahrscheinlich betrachtet werden muß.

2. Eine der beiden Grundgleichgewichtskurven Fe₂SiO₄/Fe/SiO₂/O₂ oder FeSiO₃/Fe/SiO₂/O₂ muß bei niedrigeren Temperaturen, als sie hier in dieser Arbeit erfaßt worden sind, ihre Steigung ändern oder beide Kurven machen dies mit unterschiedlichem Ausmaß. Letzteres ist beim Übergang Cristobalit - Quarz der Fall, wobei die Ferrosilitkurve die größere Änderung vollzieht, da hier formelmäßig doppelt soviel SiO₂ beteiligt ist wie beim Fayalitgleichgewicht und damit auch die Änderung in der freien Reaktionsenthalpie größer ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit den Ergebnissen dieser Arbeit eine zuverlässige Basis für thermodynamische Berechnungen im System Mg - Fe - Si - O geschaffen worden ist. Grenzen sind nur bei den Gleichgewichten gesetzt, deren freie Reaktionsenthalpien nur wenige hundert Kalorien betragen wie im Fall des Gleichgewichts (45) und (49), da sich geringe Unsicherheiten in der Bestimmung der Phasenzusammensetzung, EMK - Messung und Festlegung der Aktivitäten bereits in dieser Größenordnung in den ΔG_T^O - Werten dieser Reaktionen auswirken können. Trotzdem sind die angegebenen Werte dafür als gute Richtlinien verwertbar.

Selbstverständlich können die Ergebnisse dieser Arbeit auch für thermodynamische Berechnungen bzw. die Auswertung von anderen Phasengleichgewichten, bei denen z.B. auch wasserhaltige Komponenten mitreagieren, verwendet werden, wenn eine oder mehrere Verbindungen aus dem hier behandelten System daran teilnehmen.

I Literaturverzeichnis

- AKIMOTO, S. et al. (1965): Polymorphic transitions of pyro -
xenes FeSiO_3 and CoSiO_3 at high pressures and tempera -
tures. - J.Geophys.Res. 70, 5269 - 5278
- AKIMOTO, S. & FUJISAWA, H. (1968): Olivine - spinel solid
solution equilibria in the system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 .
- J.Geophys.Res. 73, 1467 - 1479
- AKSEL'ROD, E.I. et al. (1971): Structural and phase relations
in nonstoichiometric ferrites with oxygen deficiencies.
- J.Phys.Chem.Solids 32, 1627 - 1639
- ALCOCK, C.B. & ZADOR, S. (1967): Thermodynamic study of the
manganese/manganous - oxide system by the use of solid
oxide electrolytes. -Electrochim.Acta 12, 673 - 677
- ALLEN, W.C. (1966): Temperature dependence of properties of
magnesium ferrite. - J.Amer.Ceram.Soc. 49, 257 - 260
- ANTILL, J.E. & WARBURTON, J.B. (1967): Oxidation of nickel by
carbon dioxide. - J.Electrochem.Soc. 114, 1215 - 1221
- AUKRUST, E. & MUAN, A. (1963): Activity of components in
oxide solid solutions: The system CoO-MgO , CoO-MnO , CoO-
"FeO" at 1200 °C. - Trans.AIME 227, 1378 - 1380
- BAKER, R. & WEST, J.M. (1966): Solid electrolytes for the use
at steelmaking temperatures. - J.Iron and Steel Inst.
204, 212 - 216
- BANNO, S. & MATSUI, Y. (1966): Intracrystalline exchange equi-
librium in orthopyroxene. - Proc.Japan Acad. 42, 629 - 633
- BANNO, S. & MATSUI, Y. (1967): Thermodynamic properties of
intracrystalline exchange solid solution. - Proc.Japan
Acad. 43, 762 - 767
- BARTHOLOME, P. (1960): L'interpretation pétrogénétique des
associations d'olivine et d'orthopyroxène. - Ann.Soc.
Géol.Belgique 83, 319 - 344

- BERESCHNOI, A.S. (1962): Sb.Trudov UNIIO (Charkov) 6, 5 - 66
- BERGLUND, S. (1976): The free energy of formation of nickel oxide. - Ber.Bunsenges. 80, 862 - 866
- BERTAUT, F. (1951): Some recent progress in crystallography of the spinels, in particular of the ferrites. - J.Phys.Radium 12, 252 - 255
- BIGGAR, G.M. (1974): Oxygen partial pressures, control, variation and measurements in quench furnaces at one atmosphere total pressure. - Min.Mag. 39, 580 - 586
- BIRLE, J.D. et al. (1968): Crystal structures of natural olivines. - Amer.Mineralogist 53, 807 - 824
- BLACKMAN, L.C.F. (1958): An investigation into the magnesium and magnesium-manganese ferrite system. - J.Electr.Control 5, 573 - 384
- BLACKMAN, L.C.F. (1959): On the solubility of MgO in magnesium ferrite. - Trans.Faraday 55, 391 - 398
- BLUMENTHAL, R.N. & WHITMORE, D.H. (1961): Electrochemical measurements of elevated thermodynamic properties of certain iron and manganese oxide mixture. - J.Amer.Ceram. Soc. 44, 508 - 512
- BOWEN, N.L. & SCHAIRER, J.F. (1932): The system FeO - SiO₂. - Amer.J.Sci. 224, 173 - 213
- BOWEN, N.L. & SCHAIRER, J.F. (1935): The system MgO - FeO - SiO₂. - J.Amer.Sci. 229, 151 - 217
- BRAGG, W.L. & BROWN, G.B. (1926): Die Struktur des Olivins. Z.Kristallogr. 63, 538 - 556
- BRYNESTAD, J. & FLOOD, H. (1958): The redox equilibrium in wustite and solid solutions of wustite and magnesium oxide. Z.Elektrochemie 62, 953 - 958
- CHAMPNESS, P.E. (1970): Nucleation and growth of iron oxides in olivines (Mg,Fe)₂SiO₄. - Min.Mag. 37, 790 - 800

- CHEN, C.-H. (1975): A method of estimation of standard free energies of formation of silicate minerals at 298.15 °K. - Amer.J.Sci. 275, 801 - 817
- CHARETTE, G.G. & FLENGAS, S.N. (1968): Thermodynamic properties of the oxides of Fe, Ni, Pb, Cu, and Mn by EMF measurements. - J.Electrochem.Soc. 115, 796 - 804
- CHATELAIN, A. & WEEKS, R.A. (1973): Electron paramagnetic resonance of Fe^{3+} in forsterite. - J.Chem.Phys. 58, 3722 - 3726
- CHOU, I.-M. & WILLIAMS, R.J. (1977): Hydrogen fugacity sensor measurements of the quartz - fayalite - magnetite and hematite - magnetite buffer reactions. - Trans.AGU 58, 520
- CIRILLI, V. (1946): Studio dell equilibrio di riduzione con ossido di carbonio degli ossidi di ferro in presenza di silice. - Gazz.Chim.Italiana 76, 331 - 338
- CLARK, J.R. et al. (1969): Crystal - chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements. Miner.Soc.Amer.Spec.Paper 2, 31 pp
- CODATA (1976): - Jour.Chem.Thermodynamics 8, 603 - 605
- CORLISS, L.M. et al. (1953): A neutron diffraction study of magnesium ferrite. - Phys.Rev. 90, 1013 - 1018
- CRAIG, H. (1964): Petrological and compositional relationships in meteorites. In: Isotopic and cosmic chemistry. Ed.: H. CRAIG, S.L. MILLER & G.J. WASSERBURG 401 - 451
- DARKEN, L.S. & GURRY, R.W. (1945): The system iron - oxygen I. Jour.Amer.Chem.Soc. 67, 1398 - 1412
- DARKEN, L.S. & GURRY, R.W. (1946): The system iron-oxygen II. Jour.Amer.Chem.Soc. 68, 798 - 816
- DARKEN, L.S. (1948): Melting points of iron oxides on silica. Jour.Amer.Chem.Soc. 70, 2046 - 2053
- DIXON, J.M. et al. (1963): Electrical resistivity of stabilized zirconia at elevated temperatures. - Jour.Electrochem.Soc. 110, 276 - 280

- DODD, R.T. et al. (1967): A survey of the unequilibrated ordinary chondrites. - *Geochim.Cosmochim.Acta* 31, 921- 952
- ETSELL, T.H. & FLENGAS, S.N. (1972): N - type conductivity in stabilized zirconia solid electrolytes. - *Jour.Electrochem.Soc.* 119, 1 - 7
- EUGSTER, H.P. & WONES, D.R. (1962): Stability relations of ferruginous biotite, annite. - *J.Petrol.* 3, 82 - 125
- FISHER, G.W. & MEDARIS, G.I. (1969): Cell dimensions and X - ray determinative curve for synthetic Mg - Fe olivines. *Amer.Mineralogist* 54, 741 - 753
- FLÖRKE, O.W. (1961): Die Kristallarten des SiO_2 und ihr Umwandungsverhalten. - *Ber.DKG* 38, 89 - 97
- FLÖRKE, O.W. (1967): Die Modifikationen von SiO_2 . *Fortschr.Miner.* 44, 181 - 230
- FLOOD, H. & HILL, D.G. (1957): The redox equilibrium in iron oxide spinels and related systems. - *Z.Elektrochemie* 61, 18 - 24
- FRESH, D.L. (1956): Methods of preparation and crystal chemistry of ferrites. - *Proc.IRE* 44, 1303 - 1311
- GIDDINGS, R.A. & GORDON, R.S. (1973): Review of oxygen activities and phase boundaries in wustite as determined by electromotive - force methods. - *Jour.Amer.Ceram.Soc.* 56, 111 - 116
- GORDEEV, I.V. & TRETJAKOW, J.D. (1963): Thermodynamics of solid solutions of magnesium ferrite with magnetite. - *Russ.Jour.Inorg.Chem.* 8, 943 - 947
- GRIFFITHS, P.R. et al. (1972): Thermodynamic models in cosmochemical systems. - *Geochim.Cosmochim.Acta* 36, 100 - 128
- GRÖNVOLD, F. & SVEEN, A. (1974): Heat capacity and thermodynamic properties of synthetic magnetite (Fe_3O_4) from 300 to 1050 K. Ferrimagnetic transition and zero-point entropy. - *J.Chem.Thermodynamics* 6, 859 - 872

- GROVER, J.E. & ORVILLE, P.M. (1969): The partitioning of cations between coexisting single - and multi - site phases to the assemblages orthopyroxene-clinopyroxene and orthopyroxene-olivine. - *Geochim.Cosmochim.Acta* 33, 205-226
- HAAS, J.L. (1968): zitiert in SATO, M. (1973)
- HAAS, J.L. & ROBIE, R.A. (1973): Thermodynamic data for wustite, $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$, magnetite, Fe_3O_4 , and hematite, Fe_2O_3 . - *Trans.AGU* 54, 483
- HAGGERTY, S.E. & BAKER, J. (1967): The alteration of olivine in basaltic and associated lavas.Part I: High temperature alteration. - *Contr.Mineral.Petrol.* 16, 233 - 257
- HAHN, W.C. & MUAN, A. (1962): Activity measurements in oxide solid solutions: The system "FeO" - MgO in the temperature intervall 1100 to 1300 °C. - *Trans.AIME* 224, 416 - 420
- HAZEN, R.M. (1976): Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite. - *Amer.Mineralogist* 61, 1280 - 1293
- HAZEN, R.M. (1977): Effects of temperature and pressure on the crystal structure of ferromagnesian olivines. - *Amer. Mineralogist* 62, 286 - 295
- HECKROODT, R. (1958): An X - ray method for the determination of olivines. - *Trans.Geol.Soc.South Africa* 61, 377 - 386
- HELGESON, H.C. et al. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals. - *Amer.J.Sci.* 278 - A , 1 - 220
- HEMLEY, J.J. et al. (1977): Mineral equilibria in the MgO - SiO_2 - H_2O system: I. Talc-chrysotile-forsterite-brucite stability relations. - *Amer.J.Sci.* 277, 322 - 351
- HEMLEY, J.J. et al. (1977): Mineral equilibria in the MgO - SiO_2 - H_2O system: II.Talc-antigorite-forsterite-anthophyllite-enstatite stability relations and some geological implications in the system. - *Amer.J.Sci.* 277, 353 - 383

- HENRIQUES, A. (1957): The effect of cations on the optical properties and the cell dimensions of knebelite and olivine. - Arkiv.Mineral.geologi 2, 303 - 312
- HEWITT, D.A. (1978): A redetermination of the fayalite - magnetite - quartz equilibrium between 650 ° and 850 °C. - Amer.J.Sci. 278, 715 - 724
- HILL, R. & ROEDER, P. (1974): The crystallisation of spinel from basaltic liquid as a function of oxygen fugacity. J.Geol. 82, 709 - 730
- HUEBNER, J.S. & SATO, M. (1970): The oxygen fugacity - temperature relationships of manganese oxide and nickel oxide buffers. - Amer.Mineralogist 55, 934 - 952
- HUEBNER, J.S. (1975): Oxygen fugacity values of furnace gas mixtures. - Amer.Mineralogist 60, 815 - 823
- JAHANBAGLOO, J.C. (1969): X - ray diffraction studies of olivine solid solution series. - Amer.Mineralogist 54 246 - 250
- JAMBOR, J.L. & SMITH, C.H. (1964): Olivine composition determination with small-diameter X - ray powder cameras. Min.Mag. 33, 730 - 741
- JOHANSEN, H.A. & CLEARY, J.G. (1962): High temperature electrical conduction in the system UO_2 - ZrO_2 . - Jour.Electrochem.Soc. 109, 1076 - 1079
- KATSURA, K. & KIMURA, S. (1965): Equilibria in the system FeO - Fe_2O_3 - MgO at 1160 °C. - Bull.Chem.Soc.Japan 38, 1664 - 1670
- KEIL, K. & FREDRIKSON, K. (1964): The iron, magnesium, and calcium distribution in coexisting olivines and rhombic pyroxenes in chondrites. - J.Geophys.Res. 69, 3487 - 3515
- KELLEY, K.K. (1962): Heats and free energies of formation of anhydrous silicates. - U.S.Bur.Mines Rept.Inv. 5091, 32 pp

- KING, E.G. et al. (1967): Thermodynamic properties of forsterite and serpentine. - U.S.Bur.Mines Rept.Inv. 6962, 18 pp
- KINGERY, W.D. et al. (1959): Oxygen ion mobility in cubic $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$. - Jour.Amer.Ceram.Soc. 42, 393 - 398
- KITAYAMA, K. & KATSURA, T. (1968): Composition of fayalite and its standard free energy of formation. - Bull.Chem.Soc.Japan 41, 525 - 528
- KITAYAMA, K. & KATSURA, T. (1968): Activity measurements in orthosilicate and metasilicate solid solutions. - Bull.Chem.Soc.Japan 41, 1146 - 1151
- KITAYAMA, K. (1970): Activity measurements in orthosilicate and metasilicate solid solutions. - Bull.Chem.Soc.Japan 43, 1390 - 1393
- KITAZAWA, K. & COBLE, R.L. (1974): Use of stabilized ZrO_2 to measure O_2 permeation. - Jour.Amer.Ceram.Soc. 57, 360 - 363
- KIUKKLA, K. & WAGNER, C. (1957): Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes. - Jour.Electrochem.Soc. 104, 379 - 386
- KLEMM, D.D. & KOSTAKIS, G. (1976): Messung des Sauerstoffpartialdrucks über einzelnen Oxidphasen mittels galvanischer Hochtemperaturzellen. - N.Jb.Miner.Abh. 126, 146 - 157
- KLEMM, D.D. & SNETHLAGE, R. (1975): Über die Anwendungsmöglichkeiten und Anwendungsgrenzen von Festkörperpuffern zur Einstellung von Sauerstoffpartialdrucken. - N.Jb.Miner.Mh. (1975), 215 - 228
- KOLTERMANN, M. (1962): Der thermische Zerfall fayalithaltiger Olivine bei hohen Temperaturen. - N.Jb.Miner.Mh. (1962), 181 - 192

- KOSTAKIS, G. (1973): Ermittlung des Sauerstoffpartialdrucks über Chromiten und ihren Nebengesteinen im Temperatur - bereich von 800 °C bis 1200 °C. - Dissertation Univ. München
- KÜSTER - THIEL - FISCHBECK (1972): Logarithmische Rechen - tafeln. Verlag: De Gruyter & Co, Berlin
- KUBASCHEWSKI, O. et al. (1967): Metallurgical thermochemistry. London Pergamon, 4th Edition.
- KUREPIN, V.A. (1970): Calculation of thermodynamic parameters of the distribution of the components between olivine and pyroxene. - Geochem.Intern. 7, 588 - 593
- LANGE, P.A. & KOLTERMANN, M. (1966): Hochtemperatur - Röntgen-untersuchungen zur Frage des Umwandungsverhaltens von Enstatit, Protoenstatit und Klinoenstatit. - N.Jb.Miner.Mh. 5, 153 -160
- LARIMER, J.W. (1968): Experimental studies on the system Fe - MgO - SiO₂ - O₂ and their bearing on the petrology of chondritic meteorites. - Geochim.Cosmochim.Acta 32, 1187 - 1207
- LINDSLEY, D.H. (1965): Ferrosilite. - Carnegie Inst.Wash.Year Book 64, 148 - 150
- LINDSLEY, D.H. et al. (1968): P - T - f_{O₂} - relations for the system Fe - O - SiO₂. - Amer.J.Sci. 266, 342 - 360
- LOUISNATHAN, S.J. & SMITH, J.V. (1968): Cell dimensions of olivine. - Min.Mag. 36, 1123 - 1134
- MAGES, G. (1970): Sauerstoffpartialdrucke und Gasgleichgewichte in Basalten und Olivinknollen. Dissertation Univ. Erlangen - Nürnberg
- MATSUI, Y. & BANNO, S. (1965): Intracrystalline exchange equilibrium in silicate solid solutions. - Proc.Japan Acad. 41, 461 - 466
- MATSUI, Y. et al. (1968): Unit cell dimensions of some synthetic orthopyroxene solid solution. - Geochem.J. 2, 61 - 70

- MATSUI, Y. & SYONO, Y. (1968): Unit cell dimensions of some synthetic olivine group solid solutions.
- *Geochem.J.* 2, 51 - 59
- MATSUI, Y. & NISHIZAWA, O. (1974): Iron(II) - magnesium exchange equilibrium between olivine and calcium - free pyroxene over a temperature range 800 °C to 1300 °C.
- *Bull.Soc.Franc.Minér.Crist.* 97, 122 - 130
- MATSUMOTO, T. (1971): Pressure - temperature conditions for the formation of peridotite inclusions. An application of a regular solution model to partitioning of Mg, Fe, and Co between coexisting olivine and orthopyroxene.
- *Geochem.J.* 4, 111 - 121
- MATSUSHITA, Y. & GOTO, K. (1964): On the application of the oxygen concentration cells with the solid electrolyte $ZrO_2 \cdot CaO$ to the basic research works in process metal - lurgy. - *Jour.Fac.Eng.* 27, 217 pp
- MATSUSHITA, Y. & GOTO, K. (1966): The application of oxygen concentration cells with the solid electrolyte $ZrO_2 \cdot CaO$ to thermodynamic research. - *Thermodynamics* 1, 111 - 129
- MEDARIS, L. (1969): Partitioning of Fe^{2+} and Mg^{2+} between coexisting synthetic olivines and orthopyroxenes.
- *Amer.J.Sci.* 267, 945 - 968
- MEL'NIK, Y.P. & YAROSHCHUK, M.A. (1966): A thermodynamic analysis of the formation conditions of the olivine - magnetite rocks and ores of the Volodar' district of the Ukrainian shield. - *Geochem.Intern.* 3, 1218 - 1229
- MERRILL, R.B. et al. (1973): Absorption of iron by platinum capsules in high pressure rock melting experiments.
Amer.Mineralogist 58, 16 - 20
- MOODY, J.B. (1976): An experimental study on the serpentinization of iron - bearing olivine. - *Canad.Mineralogist* 14, 462 - 478
- MUAN, A. (1955): Phase equilibria in the system $FeO - Fe_2O_3 - SiO_2$. - *Trans.AIME* 203, 965 - 976

- MUAN, A. & OSBORN, E.F. (1956): Phase equilibria at liquidus temperatures in the system $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.
- Jour.Amer.Ceram.Soc. 39, 121 - 140
- MUAN, A. (1958): Phase equilibria at high temperatures in oxide systems involving changes in oxidation states.
- Amer.J.Sci. 256, 171 - 207
- MUAN, A. (1976): Mineral equilibria in an interdisciplinary perspective. - Amer.Mineralogist 61, 355 - 365
- MYERS, J. & GUNTER, W.D. (1979): Measurements of the oxygen fugacity of the cobalt - cobalt oxide assemblage.
Amer.Mineralogist 64, 224 - 228
- NAFZIGER, R.H. & MUAN, A. (1967): Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$.
- Amer.Mineralogist 52, 1364 - 1384
- NAFZIGER, R.H. (1973): High-temperature activity-composition relations of equilibrium spinels, olivines, and pyroxenes in the system $\text{Mg} - \text{Fe} - \text{O} - \text{SiO}_2$.
- Amer.Mineralogist 58, 457 - 465
- NAUMOV, G.B. et al. (1971): zitiert in Y.TARDY und R.M.GARELLS (1977).
- NAVROTSKY, A. (1971): Thermodynamics of formation of the silicates and germanates of some divalent transition metals and of magnesium. - Jour.Inorg.Chem. 33, 4035 - 4050
- NAVROTSKY, A. (1971): The intracrystalline cation distribution and the thermodynamics of solid solution formation in the system $\text{FeSiO}_3 - \text{MgSiO}_3$. - Amer.Mineralogist 56, 201- 211
- NESBITT, W. (1973): zitiert in CHEN, C.-H. (1975)
- NEWTON, R.C. et al. (1974): A calorimetric investigation of the stability of anhydrous magnesium cordierite with application to the granulite facies metamorphism.
- Contr.Mineral.Petrol. 44, 295 - 311

- NITSAN, U. (1974): Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction. - J.Geophys.Res. 79, 706 - 711
- NORTON, F.J. (1955): Dissociation pressures of iron and copper oxides. - Gen.Electric Res.Lab.Rept. 55 - R1 - 1248
- OBATA, M. et al. (1974): The iron-magnesium partitioning between naturally occurring coexisting olivine and Ca - rich clinopyroxene: an application of the simple mixture model to olivine solid solution. - Bull.Soc.franc.Minéral. Cristallogr. 97, 101 - 107
- O'HARA, M.J. (1963): Distribution of iron between coexisting olivines and calcium - poor pyroxenes in peridotites, gabbros, and other magnesium environments. - Amer.J.Sci. 261, 32 - 46
- OLSEN, E. & FUCHS, L.H. (1967): The state of oxidation of some iron meteorites. - Icarus 6, 242 - 253
- OLSEN, E. & BUNCH, T.E. (1970): Empirical derivation of activity coefficients for the magnesium - rich portion of the olivine solid solution. - Amer.Mineralogist 55, 1829 - 1842
- ORR, R.L. (1953): High temperature heat contents of magnesium orthosilicate and ferrous orthosilicate. - Jour.Amer. Chem.Soc. 75, 528 - 529
- OYAWOYE, M.O. & MAKANJUOLA, A.A. (1972): Bauchite: A faya - lite - bearing quartz monzonite. - Rept. of the 24 th International Geological Congress, Sect.2, 251 - 266
- PALADINO, A.E. (1960): Phase equilibria in the ferrite region of the system $\text{FeO} - \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. - Jour.Amer.Ceram.Soc. 43, 183 - 191
- PATTERSON, Y.W. et al. (1967): Mixed conduction in $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ and $\text{Th}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ solid electrolytes. - Jour.Electrochem.Soc. 114, 752 - 758

- PEHLKE, R.D. et al. (1975): Solid oxide electrolyte emf cell determination of the standard free energy of Cr_2O_3 and application to chromium - bearing mineral systems. - *Geochim.Cosmochim.Acta* 39, 833 - 845
- PERDIKATSIS, B. (1968): Die experimentelle Olivinoxidation bei hohen Temperaturen. Unveröffentlichte Diplomarbeit
- POLDERVAART, A. (1950): Correlation of physical properties and chemical composition in the plagioclase, olivine, and orthopyroxene series. - *Amer.Mineralogist* 35, 1067 - 1079
- RAMBERG, H. & DEVORE, G. (1951): The distribution of Fe^{2+} and Mg^{2+} in coexisting olivines and pyroxenes. - *J.Geol.* 59, 193 - 210
- RAU, H. (1972): Thermodynamics of the reduction of iron oxide powders with hydrogen. - *J.Chem.Thermodynamics* 4, 57- 64
- REIJNEN, P. (1968): Phase equilibria in the system $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. - *Philips Research Rept.* 23, 151 - 188
- RICHARDS, R.G. & WHITE, J. (1954): Phase relationships of iron-oxide- containing spinels. Part II. - *Trans.Brit.Ceram.Soc.* 53, 422 - 459
- RIEKEL, C. (1973): Zur Strukturchemie der im Olivintyp kristallisierenden Orthosilikate Me_2SiO_4 (Me = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni). Dissertation Universität München
- RIZZO, F.E. & SMITH, J.V. (1968): Coulometric titration of wustite. - *Jour.Phys.Chem.* 72, 485 - 488
- ROBERTS, H.S. & MERWIN, H.E. (1931): The system $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ in air at one atmosphere. - *Amer.J.Sci.* 21, 145 - 157
- ROBIE, R. (1966): Handbook of physical constants. - *Geol.Soc.Amer.Mem.* 97, 437 - 458
- ROBIE, R.A. & WALDBAUM, D.R. (1968): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 °K (25 °C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at high temperatures. - *U.S.Geol.Survey Bull.* 1259, 259 pp

- ROBIE, R.A. et al. (1978): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at high temperatures.
U.S.Geol.Survey Bull. 1452
- RÖG, G. et al. (1974): Determination of the standard Gibbs energy of formation of the silicates of cobalt, magnesium, and strontium by e.m.f. measurements.
- Jour.ChemThermodynamics 6, 1113 - 1119
- SANTORO, R.P. et al. (1966): Magnetic properties of Mn_2SiO_2 and Fe_2SiO_4 . - J.Phys.Chem.Solids 27, 655 - 666
- SATO, M. (1971): Solid electrolyte fugacity sensors. In: Research techniques for high pressure and high temperature. Ed.: G.C.ULMER, Springer - Verlag
- SCHENCK, R.H. et al. (1932): Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxidations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen.XI. - Z.anorg.allgem.Chemie 206, 129 - 151
- SCHMAHL, N.G. (1941): Die Beziehung zwischen Sauerstoffdruck, Temperatur und Zusammensetzung im System $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$. - Z.Elektrochemie 47, 821 - 835
- SCHMAHL, N.G. et al. (1961): Gleichgewichtsuntersuchungen an Magnesiowüstiten und Magnesioferriten.
Arch.Eisenhüttenwesen 32, 297 - 302
- SCHMALZRIED, H. (1962): Über Zirkondioxid als Festelektrolyt für elektrochemische Untersuchungen.
- Ber.Bunsengesellschaft 66, 572 - 576
- SCHMALZRIED, H. (1962): Die Selbstdiffusion von Fe in Magnetit im Zusammenhang mit der Elektronenverteilung im Fe_3O_4 und Co_3O_4 . - Z.Phys.Chem.N.F. 31, 184 - 197
- SCHMALZRIED, H. & TRETJAKOW, J.D. (1966): Fehlordnung in Ferriten. - Ber.Bunsengesellschaft 70, 180 - 189

- SCHWAB, R.G. (1967): Die Bedeutung und die experimentelle Beherrschung des Sauerstoffpartialdrucks bei der Synthese und Untersuchung Fe^{2+} - haltiger Silikate. - N.Jb.Miner.Mh. (1967), 244 - 254
- SCHWAB, R.G. (1969): Die Phasenbeziehungen der Pyroxene im System $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - MgSiO_3 - FeSiO_3 . - Fortschr.Miner. 46, 188 - 273
- SCHWAB, R.G. & SCHWERIN, M. (1975): Polymorphie und Entmischungsreaktionen im System Enstatit (MgSiO_3) - Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). - N.Jb.Miner.Abh. 124, 223 - 245
- SCHWAB, R.G. & SÖHNLEIN, G. (1977): Homogene und heterogene Redoxgleichgewichte des Fayalits. - N.Jb.Miner.Abh. 129, 15 - 31
- SCHWAB, R.G. & KÜSTNER, D. (1977): Präzisionsgitterkonstantenbestimmung zu Festlegung röntgenographischer Bestimmungskurven für synthetische Olivine der Mischkristallreihe Forsterit - Fayalit. - N.Jb.Miner.Mh., 205 - 215
- SCHWERTFEGGER, K. & MUAN, A. (1966): Activities in olivine and pyroxenoid solid solutions of the system Fe - Mn - Si - O at 1150 °C. - Trans.AIME 236, 201 -211
- SCHWERIN, M. (1977): Hochtemperatur - Röntgen - und DTA - Untersuchungen im Pyroxentrapez unter definierten Sauerstoffpartialdrucken. Dissertation Universität Erlangen - Nürnberg
- SEMENTOV, I.V. (1970): Effect of chemical composition on the unit - cell parameters of pyroxenes as a function of the energy of the elements. - Dokl.Acad.Sci.UssR, Earth Science Sections, 192, 128 - 131
- SHANKLAND, T.J. (1966): zitiert in U. NITSAN (1974)
- SHINNO, I. (1968): Gibbs energy changes of reactions of Mg - Fe distribution and oxidation in coexisting $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ and $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$. - Jour.Jap.Assoc.Min.Petr.Econ.Geol. 59, 217 - 229
- SHULL, C.G. & SMART, J.S. (1949): Phys.Rev. 76, 1256 pp.

- SMITH, J.V. (1969): Crystal structure and stability of the MgSiO_3 polymorphs; physical properties and phase relations of Mg, Fe pyroxenes. - Miner.Soc.Amer.Spec.Paper 2, 3 - 29
- SMITH, D. (1969): Stability of iron - rich orthopyroxene. - Carnegie Inst.Wash. Year Book 68, 229 - 231
- SMITH, D. (1971): Stability of the assemblage iron - rich orthopyroxene - olivine - quartz. - Amer.J.Sci. 271, 370 - 382
- SMYTH, J.R. & USSELMAN, T.M. (1974): The crystal structure of synthetic fayalite to 900 °C. - Trans.AGU 56, 1201
- SMYTH, J.R. (1975): High temperature crystal chemistry of fayalite. - Amer.Mineralogist 60, 1092 - 1097
- SMYTH, D.M. & STOCKER, R.L. (1975): Point defects and non - stoichiometry in forsterite. - Phys.Earth Planet.In - teriors 10, 183 - 192
- SNETHLAGE, R. & SCHRÖCKE, H. (1976) Thermodynamische Eigenschaften der Mischkristallreihen Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 und Fe_2O_3 - Cr_2O_3 zwischen 1000 und 1200 °C. - N.Jb.Miner.Mh. (1976), 214 - 228
- SOCKEL, H.G. (1974): Defect structure and electrical conductivity of Fe_2SiO_4 . In: M.S.SELTZER und R.I.JAFFEE: Defect and transport in oxides. Plenum Press, New York S.341 - 354
- SOSMAN, R.B. & HOSTETTER, J.C. (1915): The reduction of iron oxides by platinum, with a note on magnetic susceptibility of iron - bearing platinum. - Jour.Wash.Acad.Sci. 5, 293 - 303
- SPEIDEL, D.H. (1967): Phase equilibria in the system MgO - FeO - Fe_2O_3 : The 1300 °C isothermal section and extrapolations to other temperatures. - Jour.Amer.Ceram.Soc. 50, 243 - 248

- SPEIDEL, D.H. & OSBORN, E.F. (1967): Element distribution among coexisting phases in the system $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ as a function of temperature and oxygen fugacity. - *Amer.Mineralogist* 52, 1139 - 1152
- STEELE, B.C.H. & ALCOCK, C.B. (1965): Factors influencing the performance of solid oxide electrolytes in high - temperature thermodynamic measurements. - *Trans.AIME* 233, 1359 - 1367
- STERN, C.R. & WYLLIE, P.J. (1975): Effect of iron absorption by nobel metal capsules on phase boundaries in rock - melting experiments at 30 kbars. - *Amer.Mineralogist* 60, 681 - 689
- STOCKER, R.L. & SMYTH, D.M. (1978): Effect of enstatite activity and oxygen partial pressure on the point defect chemistry of olivine. - *Phys.Earth Planet.Inter.* 16, 145 - 156
- STONE, R.L. (1939): Thermochemistry of North Carolina olivine in the manufacture of forsterite. - *Jour.Amer.Ceram.Soc.* 22, 342 - 348
- STULL, D.R. & PROPHET, H. (1971): JANAF Thermochemical Tables.
- STRICKLER, D.W. & CARLSON, W.G. (1964): Ionic conductivity of cubic solid solutions in the system $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. - *Jour.Amer.Ceram.Soc.* 47, 122 - 127
- SUESS, H.E. (1964): The Urey - Craig groups of chondrites and their states of oxidation. In: *Isotopic and cosmic chemistry*. Ed.: H. CRAIG, S.L. MILLER und G. WASSERBURG S. 385 - 400
- SUKHAREVSKY, B.Y. et al. (1968): Structural vacancies and solid solution decay in ferros spinels. - *Jour.Phys.Chem.Solids* 29, 1773 - 1782
- SUNG, C.M. & BURNS, R.G. (1978): Crystal structural features of the olivine - spinel transition. - *Phys. Chem Minerals* 2, 177 - 197

- SUTURIN, A.N. et al. (1971): Relations between ferruginosity and unit cell parameters in olivines. - Dokl.Acad.Sci. UssR, Earth Science Sections, 197, 135 - 136
- TARDY, Y. & GARRELS, R.M. (1977): Prediction of Gibbs energies of formation of compounds from the elements. II. Monovalent and divalent metal silicates. - Geochim.Cosmochim.Acta 41, 87 - 92
- TAYLOR, R.W. & SCHMALZRIED, H. (1964): The free energy of formation of some titanates, silicates and magnesium aluminate from measurements with galvanic cells. - Jour.Phys.Chem. 68, 2444 - 2449
- TRETJAKOW, V.J.D. & SCHMALZRIED, H. (1965): Thermodynamics of spinel phases (chromite, ferrite, aluminate). - Z.Elektrochemie 69, 396 - 402
- VIRGO, D. & HAFNER, S.S. (1969): Fe^{2+} - Mg disorder in heated orthopyroxenes. - Miner.Soc.Amer.Spec.Paper 2, 67 - 81
- WALTHER, J.V. & HELGESON, H.C. (1977): Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. - Amer.J.Sci. 277, 1315 - 1351
- WEISKIRCHNER, W. (1958): IL comportamento delle olivine alle temperature alte. - Rend.Soc.Min.Ital. 14, 355 - 358
- WERBER, O. (1955): Untersuchungen über die Erdalkalioxidaktivitäten in Ferraten (III) sowie Erdalkaliferrate des Magnesiums, Kalziums und Bariums selbst. Dissertation Techn. Hochschule Aachen.
- WILL, G. & NOVER, G. (1979): Influence of oxygen partial pressure on the Mg-Fe distribution in olivines. Phys.Chem.Minerals 4, 199 - 208
- WILLIAMS, R.J. (1971): Reaction constants in the system Fe - MgO - SiO_2 - O_2 at 1 atm between 900 and 1300 °C: Experimental results. - Amer.J.Sci. 270, 334 - 360
- WILLIAMS, R.J. (1972): Activity-composition relations in the fayalite-forsterite solid solution between 900 and 1300 °C at low pressures. - Earth Planet.Sci.Letters 15, 296 - 300

- WONES, D.R. & GILBERT, M.C. (1969): The fayalite.- magnetite-quartz assemblage between 600 and 800 °C.
- Amer.J.Sci. 267 A, 480 - 488
- WYDERKO, M. & MAZANEK, E. (1968): The mineralogical characteristics of calcium - iron olivines.
- Min.Mag. 36, 955 - 961
- YODER, H.S. & SAHAMA, T.G. (1957): Olivine X - ray determinative curve. - Amer.Mineralogist 42, 475 - 491
- ZEIRA, S. & HAFNER, S.S. (1974): The location of Fe³⁺ ions in forsterite (Mg₂SiO₄).
- Earth Planet.Sci.Letters 21, 201 - 208

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Geologie und Mineralogie der Friedrich - Alexander - Universität Erlan - gen - Nürnberg durchgeführt. Mein besonders herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr. R. Schwab für zahlreiche Anregungen und die Förderung dieser Arbeit. Weiterhin bin ich Herrn Dr. Scheller für die Erstellung von Rechenprogrammen und Unter - stützung bei den Einkristallaufnahmen sowie Herrn Dr. Keupp (Institut für Paläontologie) für die Erstellung der raster - elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu Dank verpflichtet. Allen anderen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die bereitwillig gegebenen Hilfen und Diskussionen.

LEBENS LAUF

Name	Dieter Wolfgang Küstner
Geboren am	1. Juli 1949
in	Amberg/Opf.
Eltern	Karl Küstner, technischer Angestellter Annemarie Küstner, geb. Uhlstein, Hausfrau
Schulbildung	1955 - 1959 Volksschule in Amberg 1959 - 1968 mathematisch - naturwissen - schaftliches Gymnasium in Amberg Abitur am 23. Juli 1968
Wehrdienst	Oktober 1968 - März 1970
Studium	seit SS 1970 Studium der Mineralogie an der Universität Würzburg Vordiplom am 17. März 1972 seit SS 1972 Studium der Mineralogie an der Universität Erlangen - Nürnberg Diplom am 26. Mai 1976
Berufstätigkeit	1. Juni 1976 bis 31. Oktober 1978 wissen - schaftliche Hilfskraft am Institut für Geologie und Mineralogie der Universität Erlangen - Nürnberg Daneben Durchführung der Promotion

